

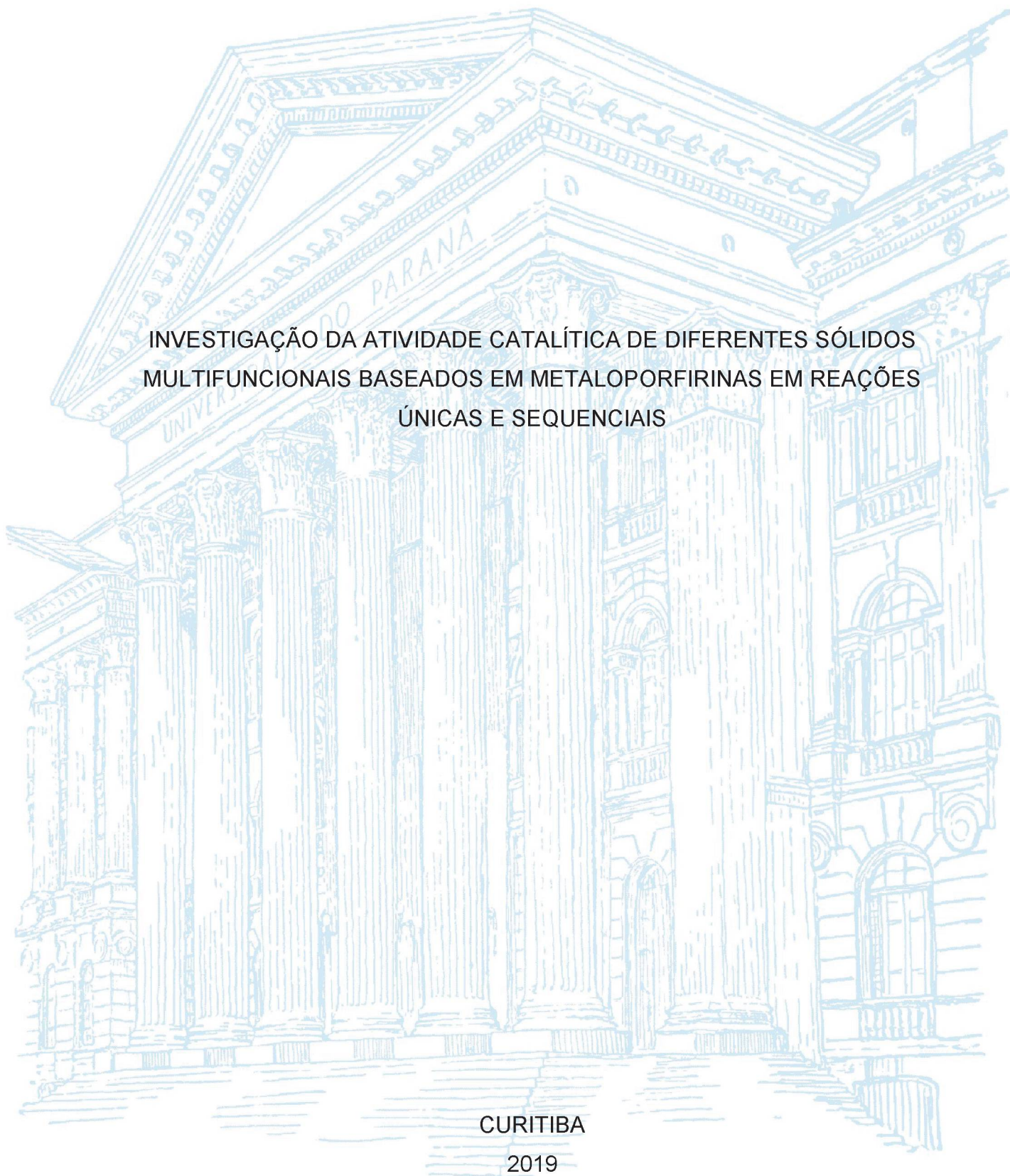
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

EVERTON HENRIQUE DOS SANTOS

INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE DIFERENTES SÓLIDOS
MULTIFUNCIONAIS BASEADOS EM METALOPORFIRINAS EM REAÇÕES
ÚNICAS E SEQUENCIAIS

CURITIBA

2019



EVERTON HENRIQUE DOS SANTOS

INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE DIFERENTES SÓLIDOS
MULTIFUNCIONAIS BASEADOS EM METALOPORFIRINAS EM REAÇÕES
ÚNICAS E SEQUENCIAIS

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof. Dr. Shirley Nakagaki

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

S237i

Santos, Everton Henrique dos

Investigação da atividade catalítica de diferentes sólidos multifuncionais baseados em metaloporfirinas em reações únicas e sequenciais [recurso eletrônico] / Everton Henrique dos Santos, 2019.

Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof. Dr. Shirley Nakagaki

1. Catalise heterogenea. 2. Oxidação. 3. Química. I. Universidade Federal do Paraná. II. Nakagaki, Shirley. III. Título.

CDD 547.593

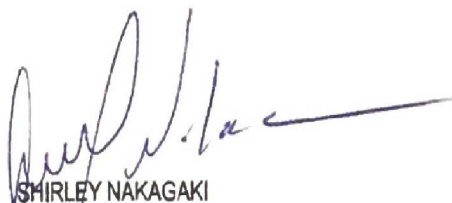
Bibliotecária: Vilma Machado CRB9/1563

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **EVERTON HENRIQUE DOS SANTOS** intitulada: **INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE DIFERENTES SÓLIDOS MULTIFUNCIONAIS BASEADOS EM METALOPORFIRINAS EM REAÇÕES ÚNICAS E SEQUENCIAIS**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua Aprovação no rito de defesa.

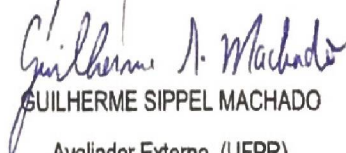
A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 28 de Fevereiro de 2019.



SHIRLEY NAKAGAKI

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)



GUILHERME SIPPEL MACHADO

Avaliador Externo (UFPR)



CLAUDINEY SOARES CORDEIRO

Avaliador Interno (UFPR)

Dedicatória

Aos meus amados pais
Waldemar e Maria e à Daniele
Possebom por todo amor, carinho e
incentivo.

Amo vocês.

*"Little remains truly unknown if one
seeks far enough."*

George R. R. Martin

AGRADECIMENTOS

A Deus.

À professora Shirley Nakagaki, pela possibilidade de me orientar no desenvolvimento deste trabalho, permitindo, por meio de seus ensinamentos, o meu crescimento científico.

À professora Giovana Gioppo Nunes, pelas correções dos relatórios anuais e do projeto deste trabalho.

Ao professor Fabio Souza Nunes, por ter aceito participar da banca avaliadora do exame de Qualificação, além de toda contribuição para o desenvolvimento desta dissertação.

Ao professor Claudiney Soares Cordeiro, por participar tanto da banca avaliadora do exame de Qualificação quanto da Defesa, por toda contribuição oferecida nas discussões que permearam o desenvolvimento desta dissertação.

Ao professor Guilherme Sippel Machado, por ter aceito participar desta banca de dissertação.

Às doutoras Kelly Aparecida Dias de Freitas Castro e Geani Maria Ucoski Alberti, pela recepção no grupo e ajuda nos primeiros trabalhos desenvolvidos no laboratório.

Aos doutorandos João Felipe Stival, Charles Carvalho, Tailor Peruzzolo e Karen Mary Mantovani, pela amizade e por sempre estarem dispostos a ajudar no que for preciso.

Aos alunos de iniciação científica do grupo de pesquisa: Carolina Terzi, Murilo, Renaldo, Bianca, Carolina Geovana e Gabriela pela possibilidade de ensinar e aprender, além das conversas descontraídas no laboratório.

Aos amigos de laboratório: Mayara Inoue, Rafael Soek, Guilherme Barbosa, Caroline Ferreira, André Ferrarini, Fabiane Carlos, Lucas Aquino e José Severiano.

Ao mestrando Marcelo Carpes Nunes, pelas mais diversas contribuições para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao doutorando Luis Fernando Amorim, por toda amizade e contribuição científica desde a graduação.

À doutoranda Inaiara Casapula, por realizar as análises de CG-MS e pela amizade desde a graduação.

A todos os professores e técnicos do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão e varredura.

Aos meus familiares e amigos por todo o carinho ao longo de minha vida, em especial ao meu amigo Vinicius Souza.

Aos órgãos de fomento CAPES, CNPq, UFPR e Fundação Araucária.

RESUMO

Metaloportirinas (**MP**) e sólidos baseados em **MP** são amplamente estudados como catalisadores em meio homogêneo e heterogêneo, respectivamente, nas mais diversas reações, como na oxidação de substratos orgânicos, levando a bons rendimentos catalíticos em condições brandas de pressão e temperatura. Entretanto, esses catalisadores são usualmente aplicados em reações únicas, isto é, naquelas reações que compreendem apenas um processo, levando a várias etapas de purificação do catalisador, bem como separação dos produtos, entre outros processos, tornando essas reações dispendiosas e ambientalmente pouco amigável. Nesse contexto, propõe-se reações sequenciais *one-pot* para remediar tais problemas. De forma inédita no grupo, tentou-se realizar a reação sequencial envolvendo o uso de catalisadores oriundo da imobilização das metaloportirinas em diferentes sólidos suportes. Nesse trabalho, as **MP** [5,10,15,20-tetrakis(2,6-difluorfenilporfirina) manganês(III)] [Mn(TDFPP)], 5,10,15,20-tetrakis(2,6-difluor-3-sulfonatofenilporfirina) manganês(III)] [Mn(TDFSPP)] e 5,10,15,20-tetrakis(2,6-difluor-3-sulfonatofenilporfirina) ferro(III)] [Fe(TDFSPP)] foram devidamente preparadas e caracterizadas e, afim de se obter sólidos catalíticos, imobilizadas em diferentes sólidos (hidróxido duplo lamelar (**HDL**) e hidroxissal lamelar (**HSL**), além de sílicas mesoporosas **SBA-15** e **HMS** funcionalizadas com o grupamento silanizante 3-aminopropiltrietoxissilano (3-APTS)), para aplicação desses sólidos como catalisadores na reação sequencial Tandem assistida, envolvendo a oxidação do cicloexano e condensação aldólica da cicloexanona e acetaldeído. Inicialmente, os sólidos foram empregados em reações únicas de oxidação de substrato cicloexano nas proporções de quantidade de matéria 1:50:1000 (catalisador/PhIO/cicloexano) e condensação aldólica da cicloexanona e acetaldeído nas porções de quantidade de matéria 1:10000:20000 (catalisador/cicloexanona/acetaldeído). Na catálise heterogênea e homogênea de oxidação do cicloexano foi observada seletividade para o cicloexanol com rendimentos de até 60%. Na reação de condensação aldólica do acetaldeído e do cicloexanona foi observado atividade catalítica dos sólidos preparados, resultado esse promissor e que mostra a versatilidade desse tipo de material catalítico aqui preparado. Realizou-se a reação sequencial Tandem assistida, empregando a relação de quantidade de matéria 1:50:1000:2000

(catalisador/PhIO/cicloexano/acetaldeído) com base nas condições estudadas para as reações únicas, entretanto não foram observados resultados de conversão aos produtos finais esperados. Tal fato pode estar associado a seletividade observada para todos os catalisadores empregados para o cicloexanol na etapa de oxidação do cicloexano além das condições empregadas na reação sequencial que ainda não são ideais e, que diferem das condições de reação única de condensação aldólica, prejudicando assim, a reação sequencial. Tais resultados e análise direcionarão os estudos futuros desses sistemas catalíticos sequenciais em nosso grupo de pesquisa.

Palavras-chave: Porfirina. Imobilização. Catálise. Sílica mesoporosa. Hidróxido duplo lamelare. Hidroxissal lamelar. Oxidação. Condensação aldólica. Reação sequencial. *One-pot*.

ABSTRACT

Metalloporphyrins (**MP**) and **MP**-based solids are widely studied as catalysts in homogeneous and heterogeneous medium, respectively, in diverse reactions, such as in oxidation of organic substrates, leading to good catalytic yields under mild conditions of pressure and temperature. Nevertheless, such catalysts are usually applied in single reactions, leading to many steps of catalyst purification, as well as product separation, among other processes, making them costly and environmentally unfriendly. In this context, one-pot sequential reactions are proposed to remedy such problems. In an unprecedented way in the group, it was attempted to carry out the sequential reaction involving the use of catalysts obtained by **MP** immobilization on different solid supports. In this work, [5,10,15,20-tetrakis(2,6-difluorophenylporphyrin) manganese(III)] [Mn(TDFPP)], [5,10,15,20-tetrakis(2,6-difluor-3-sulfonatephenylporphyrin) manganese(III)] [Mn(TDFSPP)] and 5,10,15,20-tetrakis(2,6-difluor-3-sulfonatephenylporphyrin) iron(III) [Fe(TDFSPP)] were duly prepared and characterized. In order to obtain catalytic solids, the **MP** were immobilized onto different solids (layered double hydroxide (**LDH**), layered hydroxide salt (**LHS**) and mesoporous silicas **SBA-15** and **HMS** functionalized with the 3-aminopropyltriethoxysilane (3-APTS) group) to apply them as catalysts in the sequential assisted Tandem reaction involving the oxidation of cyclohexane followed by cyclohexanone and acetaldehyde aldol condensation. Initially, the solids were used in single reactions of cyclohexane oxidation in molar ratio 1:50:1000 (catalyst/PhIO/cyclohexane) and in cyclohexanone and acetaldehyde aldol condensation in molar ratio 1:10000:20000 (catalyst/cyclohexanone/acetaldehyde). In homo- and heterogeneous catalysis of cyclohexane oxidation selectivity for cyclohexanol was observed in yields up to 60%. In the aldol condensation reaction of cyclohexanone and acetaldehyde was observed catalytic activity of these prepared solids, and it's a promising result that shows the versatility of this kind of prepared catalytic material. The assisted Tandem reactions were done in molar ratio of 1:50:1000:2000 (catalyst/PhIO/cyclohexane/acetaldehyde) following the studied conditions in single reactions. However, no conversions were observed for desired products. This fact can be associated with the selectivity for cyclohexanol observed in cyclohexane oxidation single reactions for all solid catalysts prepared in addition to conditions used in the sequential reaction that are still not ideal and differs from the

aldol condensation single reaction condition. The results and analyses will direct future studies of these sequential catalytic systems in our research group.

Keywords: Porphyrin. Immobilization. Catalysis. Mesoporous silica. Layered double hydroxide. Layered hydroxide salt. Oxidation. Aldol condensation. Sequential reaction. One-pot.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	i
LISTA DE FOTOS E FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE QUADROS.....	viii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Porfirinas e metaloporfirinas	3
1.2. Catálise Heterogênea	5
1.3. Suportes e catalisadores suportados	6
1.4. Reações catalíticas envolvendo metaloporfirinas imobilizadas	14
1.5. Reações sequenciais	19
2. OBJETIVOS.....	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
3.1. Solventes, reagentes e equipamentos utilizados	26
3.2. Descrição dos equipamentos utilizados para as caracterizações dos materiais	28
3.3. Procedimentos experimentais	30
3.3.1. Purificação do gás argônio.....	31
3.3.2. Síntese da sílica mesoporosa SBA-15.....	31
3.3.3. Funcionalização da sílica mesoporosa SBA-15 com 3-aminopropiltrietoxissilano (3-APTS) para obtenção do sólido denominado SBAF	32
3.3.4. Síntese da sílica mesoporosa HMS.....	32
3.3.5. Funcionalização da sílica mesoporosa HMS com 3-aminopropiltrietoxissilano para obtenção do sólido HMSF	33
3.3.6. Síntese do hidróxido duplo lamelar de Zn/Al-CO ₃ (2:1) para obtenção do sólido HDL	33
3.3.7. Síntese do hidróxi nitrato de zinco (HNZ)	34
3.3.8. Síntese da porfirina neutra [5,10,15,20-tetrakis(2,6-difluorfenilporfirina)] [H ₂ (TDFPP)] (P1)	34

3.3.9.	Sulfonação da porfirina base livre neutra [H ₂ (TDFPP)] (P1) para a obtenção da porfirina tetra-aniônica [H ₂ (TDFSPP)] (P2)	36
3.3.10.	Metalação da porfirina neutra base livre [H ₂ (TDFPP)] (P1) com íons manganês III para obtenção da espécie MnP1	37
3.3.11.	Metalação da porfirina base livre tetra-aniônica [H ₂ (TDFSPP)] (P2) com íons manganês III para obtenção da espécie MnP2.....	38
3.3.12.	Determinação da absorvidade molar (ϵ) das metaloporfirinas [Mn(TDFPP)] (MnP1) e [Mn(TDFSPP)] (MnP2)	40
3.3.13.	Imobilização da metaloporfirina neutra [Mn(TDFPP)] (MnP1) na sílica mesoporosa SBAF previamente funcionalizada para obtenção do sólido SBAFMnP1..	40
3.3.14.	Imobilização da metaloporfirina [Mn(TDFPP)] (MnP1) na sílica mesoporosa HMS funcionalizada para obtenção do sólido HMSFMnP1.....	41
3.3.15.	Imobilização da metaloporfirina tetra-aniônica [Mn(TDFSPP)] (MnP2) na sílica mesoporosa SBAF previamente funcionalizada para obtenção do sólido SBAFMnP2	41
3.3.16.	Imobilização da metaloporfirina tetra-aniônica [Mn(TDFSPP)] (MnP2) na sílica mesoporosa HMS funcionalizada para obtenção do sólido HMSFMnP2.....	41
3.3.17.	Imobilização da metaloporfirina tetra-aniônica [Mn(TDFSPP)] (MnP2) no composto lamelar trocador de ânions HDL Zn/Al-CO ₃ (2:1) para obtenção do sólido HDLMnP2	42
3.3.18.	Imobilização metaloporfirina tetra-aniônica [Fe(TDFSPP)] no composto lamelar HNZ para obtenção do sólido HNZFeP2.....	42
3.3.19.	Preparação de iodosilbenzeno (PhIO)	43
3.4.	Processos catalíticos	43
3.4.1.	Reação única de oxidação do cicloexano	44
3.4.2.	Reação única de condensação aldólica da cicloexanona e acetaldeído.	45
3.4.3.	Tentativa de realização de reação sequencial Tandem assistida contemplando a oxidação do cicloexano e na sequência a condensação da cicloexanona resultante na presença de acetaldeído.....	46

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1. Caracterização dos sólidos suportes preparados	47
4.2. Preparação e caracterização das porfirinas e metaloporfirinas	67
4.2.1. Porfirina base livre neutra [H ₂ (TDFPP)] (P1)	68
4.2.2. Metaloporfirina [Mn(TDFPP)] (MnP1)	71
4.2.3. Porfirina aniônica tetrassulfonada base livre [H ₂ (TDFSPP)] (P2)	74
4.2.4. Caracterização da [Mn(TDFSPP)] (MnP2)	78
4.3. Imobilização das metaloporfirinas nos sólidos suporte (HDL Zn/Al 2:1 e sílicas mesoporosas funcionalizadas)	79
4.3.1. Imobilização das metaloporfirinas nas sílicas mesoporosas funcionalizadas	79
4.3.2. Imobilização da metaloporfirina [Mn(TDFSPP)] no suporte HDL	82
4.3.3. Imobilização da metaloporfirina [Fe(TDFSPP)] no suporte HNZ	85
4.4. Reações catalíticas	87
4.4.1. Reação de oxidação de substratos orgânicos	88
4.4.2. Reação de condensação aldólica	98
4.4.3. Reação sequencial tandem assistida	110
5. CONCLUSÕES	113
6. REFERÊNCIAS	116
7. ANEXOS	124
7.1. Anexo 1 - Disciplinas cursadas no período ao qual se refere este documento: 124	
7.2. Anexo 2 – Produção científica e participação em eventos:	124

LISTA DE ABREVIATURAS

CYP450: Citocromo P450

PhIO: Iodosilbeneno

MP: Metaloporfirina

MOF: *Metal-organic framework*

PIM: *Polymers of intrinsic microporosity*

POP: *Porous organic polymers*

SMOF: *Supramolecular metal-organic frameworks*

HDL: Hidróxido duplo lamelar

HSL: Hidroxissal lamelar

HNZ: Hidroxinitrato de zinco

SBA-15: *Santa Barbara Amorphous 15*

HMS: *Hexagonal Mesoporous Silica*

LCT: *Liquid Crystal Templating*

TEOS: Tetraetilortosilicato

3-APTS: 3-aminopropiltrietoxissilano

MP: Metaloporfirina

MnP: Manganês porfirina

CoP: Cobalto porfirina

FeP: Ferro porfirina

DDA: Dodecilamina

THF: Tetraidrofurano

DRX: Difração de raios X de pó

MET: Microscopia eletrônica de transmissão

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

FTIR: Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de *Fourier*

UVVIS: Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta–visível

DTA: Análise térmica diferencial

CCD: Cromatografia em camada delgada

CG: Cromatografia a gás

CG-MS: Cromatografia a gás acoplada a detector de massa

RMN: Espectroscopia por ressonância magnética nuclear

IUPAC: *International Union of Pure and Applied Chemistry*

MnP1: [5,10,15,20 - tetrakis - (2,6-difluorfenilporfirina) manganês III]

MnP2: [5,10,15,20 - tetrakis - (2,6-difluor-3-sulfonatofenilporfirina) manganês III]

FeP2: [5,10,15,20 - tetrakis - (2,6-difluor-3-sulfonatofenilporfirina) ferro III]

P1: [5,10,15,20 - tetrakis - (2,6-difluorfenilporfirina)]

P2: [5,10,15,20 - tetrakis - (2,6-difluor-3-sulfonatofenilporfirina)]

HMSF: Sílica HMS funcionalizada com o grupamento 3-APTS

SBAF: Sílica SBA-15 funcionalizada com o grupamento 3-APTS

HMSMnP1: [5,10,15,20 - tetrakis - (2,6-difluorfenilporfirina) manganês III] imobilizada na sílica HMS funcionalizada

SBAFMnP1: [5,10,15,20 - tetrakis - (2,6-difluorfenilporfirina) manganês III] imobilizada na sílica SBA-15 funcionalizada

HMSMnP2: [5,10,15,20 - tetrakis - (2,6-difluor-3-sulfonatofenilporfirina) manganês III] imobilizada na sílica HMS funcionalizada

SBAFMnP2: [5,10,15,20 - tetrakis - (2,6-difluor-3-sulfonatofenilporfirina) manganês III] imobilizada na sílica SBA-15 funcionalizada

HDLMnP2: [5,10,15,20 - tetrakis - (2,6-difluor-3-sulfonatofenilporfirina) manganês III] imobilizada no HDL

HNZFeP2: [5,10,15,20 - tetrakis - (2,6-difluor-3-sulfonatofenilporfirina) ferro III] imobilizada no HNZ

LISTA DE FOTOS E FIGURAS

Foto 1: Linha de purificação de argônio utilizada nesse trabalho.	31
Figura 1: Representação esquemática do mecanismo realizado pelo CYP450 na oxidação de substratos na presença do redutor celular NADPH [15].	3
Figura 2: Estrutura representativa de um macrociclo porfirínico, onde as posições 5, 10, 15 e 20, em azul, representam as posições meso, ao passo que, as demais posições, representadas em verde, referem-se as posições β -pirrólicas. Em vermelho são representados o hidrogênios ligados aos nitrogênios amínicos.	4
Figura 3: Representação esquemática da estrutura da brucita [47].	6
Figura 4: Representação esquemática da estrutura de um HDL geral [47].	7
Figura 5: Representação esquemática da estrutura do HNZ [47].	9
Figura 6: Mecanismo de formação da sílica por meio do processo sol-gel hidrolítico catalisado por ácido. Na primeira etapa acontece a hidrólise do precursor da sílica, seguido, em uma segunda etapa, de condensação catalisada por ácido [73].	12
Figura 7: Esquema representativo da formação de sílicas mesoporosas, adaptado da referência 67.	12
Figura 8: Esquema representativo de diferentes formas de micelas, adaptado da referência 74.	13
Figura 9: Representação esquemática de sílicas mesoporosas funcionalizadas, baseado na referência 65.	14
Figura 10: Esquema representativo da reação de síntese do polímero Nylon 6,6 por meio de ácido adípico obtido da oxidação do cicloexano.	15
Figura 11: Esquema representativo e simplificado de uma reação adição aldólica, seguida de condensação aldólica.	16
Figura 12: Mecanismos de condensação aldólica (A) ácido e (B) básico [87].	18
Figura 13: Gráfico referente ao número de publicações sobre reações sequenciais (pesquisa realizada em 06/02/2019 às 20 horas).	20
Figura 14: A) Esquema para reação Domino e Cascata e B) esquema para as três classes de reações Tandem.	21
Figura 15: Representação esquemática do sólido 2D baseado em MOF utilizado como catalisador na reação sequencial cascata de oxidação da glucose adaptado da referência 96.	22
Figura 16: Representação esquemática do MOF sintetizado e utilizado como catalisador na reação sequencial tandem ortogonal, adaptado da referência 96.	23

Figura 17: Estruturas das porfirinas base livre A) neutra [5,10,15,20-tetrakis(2,6-difluorfenilporfirina)] [$H_2(TDFPP)$] (P1) e B) tetra-aniônica [5,10,15,20-tetrakis(2,6-difluor-3-sulfonatofenilporfirina)] [$H_2(TDFSPP)$] (P2).....	23
Figura 18: Equação da reação de síntese da porfirina P1	34
Figura 19: Equação da reação de substituição eletrofílica no anel fenílico presente na porfirina P1 , aqui representada como R, para obtenção da porfirina tetra-aniônica P2	36
Figura 20: Equação da reação de metalação da porfirina base livre P1 com íons de manganês III para obtenção da metaloporfirina MnP1	37
Figura 21: Equação da reação de metalação da porfirina base livre P2 com íons de manganês III para obtenção da metaloporfirina MnP2	38
Figura 22: Equação da reação de oxidação do cicloexano na presença do iodosilbenzeno (PhIO) e catalisador.....	44
Figura 23: Equação da reação de condensação aldólica entre a cicloexanona e acetaldeído mediada por um catalisador.....	45
Figura 24: equação da reação sequencial Tandem assistida compreendendo a oxidação do cicloexano seguida da condensação aldólica entre cicloexanona e acetaldeído pela adição desse último.	46
Figura 25: Difrátogramas de raios X dos sólidos de sílica mesoporosa SBA-15 (linha vermelha) e sílica mesoporosa HMS (linha preta): A) regiões de baixo ângulo e de B) alto ângulo.....	48
Figura 26: Difrátograma de raios X do sólido de HDL Zn/Al preparado nesse trabalho.	49
Figura 27: Difrátograma de raios X do sólido HNZ preparado nesse trabalho.	51
Figura 28: Isotermas de adsorção calculadas pelo método BJH das sílicas mesoporosas A) SBA-15 e B) HMS	52
Figura 29: Representação esquemática da estrutura de materiais mesoporosos hexagonais, onde a_0 = parâmetro de célula unitária hexagonal; d_{100} = espaçamento interplanar e e = espessura da camada de sílica da SBA-15 , adaptado da referência 51.	53
Figura 30: Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do sólido SBA-15	54

Figura 31: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da sílica SBA-15 . As imagens A e B se diferem apenas em regiões diferentes de coleta das imagens bem como imagens coletadas em diferentes magnificações.....	55
Figura 32: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da sílica HMS	57
Figura 33: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da sílica HMS . As imagens A e B diferem em regiões e magnificações de coleta.	58
Figura 34: Imagens de MEV do sólido de HDL Zn/Al preparado. As imagens A e B diferem em regiões e magnificações de coleta.	59
Figura 35: Imagens de MET do sólido de HDL Zn/Al preparado. As imagens A e B diferem em regiões e magnificações de coleta.	60
Figura 36: Espectro vibracional na região do infravermelho do sólido de HDL Zn/Al preparado.....	61
Figura 37: Curva de análise térmica TG/DTA do HDL	62
Figura 38: Espectros vibracionais na região do infravermelho para os sólidos de sílica A) SBA-15 e SBA-15 funcionalizada com 3-APTS e B) HMS e HMS funcionalizada com 3-APTS.	63
Figura 39: Curvas de análises térmica TG/DTA das sílicas A) SBA-15 , B) HMS , C) SBAF e D) HMSF	67
Figura 40: Representação dos níveis de energia de porfirinas com simetria D_{4h} (metalada) e D_{2h} (base livre), baseado na referência 134.....	69
Figura 41: Espectro de absorção na região do UVVIS para a porfirina base livre neutra $[H_2(TDFPP)]$ (P1) com ampliação das bandas Q inserida.....	70
Figura 42: Espectro de infravermelho da porfirina base livre neutra $[H_2(TDFPP)]$ (P1).	71
Figura 43: Espectro de absorção eletrônica UVVIS da manganês porfirina $[Mn(TDFPP)]$ (MnP1).	73
Figura 44: Espectro vibracional de FTIR para a manganês porfirina $[Mn(TDFPP)]$ (MnP1).	74
Figura 45: Espectros eletrônicos na região do UVVIS para a porfirina base livre $[H_2(TDFSPP)]$ (P2).	75
Figura 46: Espectro de FTIR comparativo da porfirina base livre neutra $[H_2(TDFPP)]$ P1 e porfirina base livre aniônica $[H_2(TDFSPP)]$ P2	76
Figura 47: Espectro de RMN 1H da porfirina $[H_2(TDFPP)]$ (P1).	77
Figura 48: Espectro de RMN 1H da porfirina $[H_2(TDFSPP)]$ (P2).	77

Figura 49: Espectros UVVIS da manganês porfirina [Mn(TDFSPP)] MnP2 em vermelho e, em preto, da base livre P2	78
Figura 50: Espectro de infravermelho da manganês porfirina [Mn(TDFSPP)] MnP2 em preto e, em vermelho, o espectro da base livre P2	79
Figura 51: Espectros infravermelho das sílicas SBA-15 (A) e HMS (B) funcionalizadas (linha preta), após imobilização da MnP1 (linha azul) e do sólido resultante da imobilização da MnP2 (linha vermelha).....	80
Figura 52: Espectros infravermelho das sílicas SBA-15 (A) e HMS (B) funcionalizadas (linha preta), após imobilização da [Mn(TDFSPP)] (MnP1) (linha azul) e do sólido resultante da imobilização da [Mn(TDFSPP)] (MnP2) (linha vermelha)..	82
Figura 53: Difratoograma de raios X do sólido HDL Zn/Al (preto) e do sólido HDL MnP2 (vermelho).	83
Figura 54: Espectros de UVVIS de amostras sólidos do HDL antes (preto) e depois (vermelho) do processo de imobilização da metaloporfirina aniônica [Mn(TDFSPP)] MnP2	84
Figura 55: Espectro vibracional na região do infravermelho dos sólidos de HDL Zn/Al (preto) e do sólido HDL MnP2 (vermelho).	85
Figura 56: Difratoograma de raios X do sólido HNZ (preto) e do sólido HNZ FeP2 (vermelho).	86
Figura 57: Espectros de UVVIS de amostras sólidos do HNZ antes (preto) e depois (vermelho) do processo de imobilização da metaloporfirina MnP2	87
Figura 58: Esquema representativo da reação de oxidação do cicloexano a partir do PhIO catalisada por uma metaloporfirina.	89
Figura 59: Esquema representativo da reação sequencial idealizada nesse trabalho.	89
Figura 60: Esquema representativo da formação do complexo de alta valência (1) atribuído como espécie catalítica na reação de oxidação de substratos e sua atuação na oxidação do cicloexano (2) ao álcool e na oxidação do cicloexanol a cicloexanona (3).	91
Figura 61: Resultados catalíticos para a reação de oxidação do cicloexano a 40 °C e 25 °C, atmosfera de argônio, agitação magnética, na ausência de luz, empregando a proporção molar 1:50:5000 (catalisador/oxidante/substrato).....	94
Figura 62: Resultados catalíticos para a reação de oxidação do cicloexano a e 25 °C, empregando os sólidos preparados nesse trabalho.....	98

- Figura 63:** Representação dos possíveis produtos esperados da reação de condensação aldólica entre cicloexanona e acetaldeído. Sendo **C1** e **C3** produtos da condensação cruzada, enquanto **C2** e **C4** são produtos de autocondensação. 99
- Figura 64:** Esquema representativo proposto para ligação metal-oxigênio entre uma metaloporfirina imobilizada em **HDL** e uma molécula de substrato acetaldeído onde a metaloporfirina atua como ácido de Lewis. 100
- Figura 65:** Esquema representativo proposto para desprotonação do hidrogênio do carbono alfa a carbonila pelo sítio básico do **HDL**. 101
- Figura 66:** Esquema representativo da formação da ligação C-C entre cetona e aldeído, levando a formação do produto de condensação. 101
- Figura 67:** Esquema representativo do processo de desprotonamento do hidrogênio alfa do acetaldeído, seguido da ativação da carbonila da cicloexanona, ocorrendo a ligação C-C entre cetona e aldeído, levando a formação do produto aldol, adaptado da referência 68. 102
- Figura 68:** Esquema representativo do processo de restauração da amina e grupo silanol da sílica funcionalizada, seguida da condensação do produto aldol levando a formação do produto de condensação aldólica, adaptado da referência 68. 102
- Figura 69:** Representação dos possíveis produtos esperados da reação de adição aldólica entre cicloexanona e acetaldeído. 104
- Figura 70:** Esquema representativo da reação sequencial envolvendo a reação de oxidação do cicloexano na presença do oxidante PhIO e catalisada pela metaloporfirina, seguido da reação de condensação aldólica da cicloexanona e do acetaldeído, mediada pelos sítios básicos do sólido lamelar e/ou pelo centro metálico da **MP**, levando aos produtos de adição aldólica **A1** e **A2**, sendo desidratados e levando a formação dos produtos finais de condensação aldólica **C1** e **C2**.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes e solventes.	26
Tabela 2: Sólidos preparados pela imobilização das metaloporfirinas MnP1 e MnP2 em diferentes sólidos suportes.	43
Tabela 3: Parâmetros cristalográficos calculados para o sólido de HDL	50
Tabela 4: Propriedades texturais dos sólidos preparados a partir de matrizes de sílica.	52
Tabela 5: Dados cristalográficos calculados para os sólidos de sílica preparados nesse trabalho.	53
Tabela 6: Resultados da análise química elementar para as sílicas SBA-15 , HMS e seus funcionalizados (SBAF e HMSF).	64
Tabela 7: Condições das reações de oxidação do cicloexano realizadas ^a	91
Tabela 8: Condições das reações de oxidação do cicloexano realizadas a 25 °C ^a	95
Tabela 9: Condições das reações de condensação aldólica entre cicloexanona e acetaldeído, realizadas a 55 °C ^a	105

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Resultados obtidos para as reações de condensação aldólica entre acetaldeído e cicloexanona a 55 °C ^a	109
--	-----

1. INTRODUÇÃO

Um dos aspectos necessários a uma sociedade sustentável é aquele no qual as necessidades para o desenvolvimento da geração atual não comprometem a capacidade de obtenção de recursos das gerações futuras [1]. Nesse contexto, tendo em vista que a indústria química, e seus derivados, está associada a uma das principais fontes de poluição ambiental, foram propostos em 1998, por Anastas e Warner, “os doze princípios da química verde”, a fim de se esboçar uma estratégia para assegurar o desenvolvimento de uma sociedade sustentável do ponto de vista ambiental [2].

Dentre os doze princípios, o nono faz menção a utilização de rotas catalíticas, para a obtenção de produtos de interesse industrial, frente àquelas estequiométricas, uma vez que essas são mais adequadas a um desenvolvimento sustentável por proporcionar um menor impacto ambiental, principalmente pela redução na geração de subprodutos indesejáveis, reduzindo etapas de separação e de purificação, que muitas vezes são dispendiosas e demoradas [1,3,4].

De acordo com esse princípio, o desenvolvimento de catalisadores que sejam eficientes, seletivos e, se possível, multifuncionais, capazes de atender as demandas industriais e dos processos estudados pela academia, está cada vez mais sob o foco dos pesquisadores.

No contexto do desenvolvimento de catalisadores para diferentes tipos de reações, os catalisadores presentes na natureza, denominados de enzimas, atuam como modelo para a preparação de novos catalisadores sintéticos dada sua eficiência e seletividade.

Enzimas são, em geral, compostas por proteínas complexas e desempenham atividades catalíticas em condições brandas de temperatura. Além disso, exibem alta seletividade, devido, principalmente, a parte proteica que apresenta resíduos de aminoácidos, que atuam modulando a seletividade para determinados substratos. A combinação das estruturas que compõem as enzimas, (por exemplo, centro prostético e envoltório proteico) pode ser responsável pela promoção da eficiência catalítica além da seletividade [5]. Portanto, é do interesse acadêmico e industrial a preparação de catalisadores sintéticos que possam atuar de maneira semelhante as enzimas, isto é, mimetizando-as quanto a sua eficiência e seletividade.

Dentre os sistemas biológicos que atuam como enzimas, destaca-se em termos de eficiência e seletividade a família de enzimas denominada Citocromo P-450 (CYP450), cujo nome advém da intensa banda de absorção no comprimento de onda em 450 nm (onde P = **P**igmento, do inglês *Pigment*), devido ao complexo metaloporfirínico ferro(III) protoporfirina IX quando na sua forma reduzida encontra-se coordenado a uma molécula de CO [6,7,8].

Essa família de enzimas é capaz de catalisar diversas reações de oxidação envolvendo substâncias endógenas, que são aquelas produzidas pelo próprio organismo, como colesterol, hormônios, ácidos graxos e substâncias exógenas (aquelas não produzidas pelo organismo), a exemplo de drogas, pesticidas, aditivos alimentares, dentre outras [8-11], metabolizando-as a produtos hidrossolúveis, passíveis de fácil eliminação pelo organismo.

O CYP450 pertence à família das enzimas monooxigenase por ser uma enzima responsável por reações de adição de um átomo de oxigênio nos substratos de reação catalítica no organismo. A ferro (III) protoporfirina IX, na presença do redutor celular NADPH, reduz o Fe(III) a Fe(II) (etapa 2, **Figura 1**). Na sequência, o oxigênio molecular se coordena ao metal reduzido, oxidando-o novamente a Fe(III) (etapa 3). A molécula de oxigênio é protonada por um próton presente no meio e, após uma segunda protonação (etapa 4), uma molécula de água é liberada, levando a formação de uma espécie de alta valência (etapa 5), a suposta espécie catalítica ativa da enzima. Em uma próxima etapa, essa espécie transfere o oxigênio remanescente para um substrato, oxidando-o e o grupo prostético da enzima volta a seu estado Fe(III) inicial [12-14].

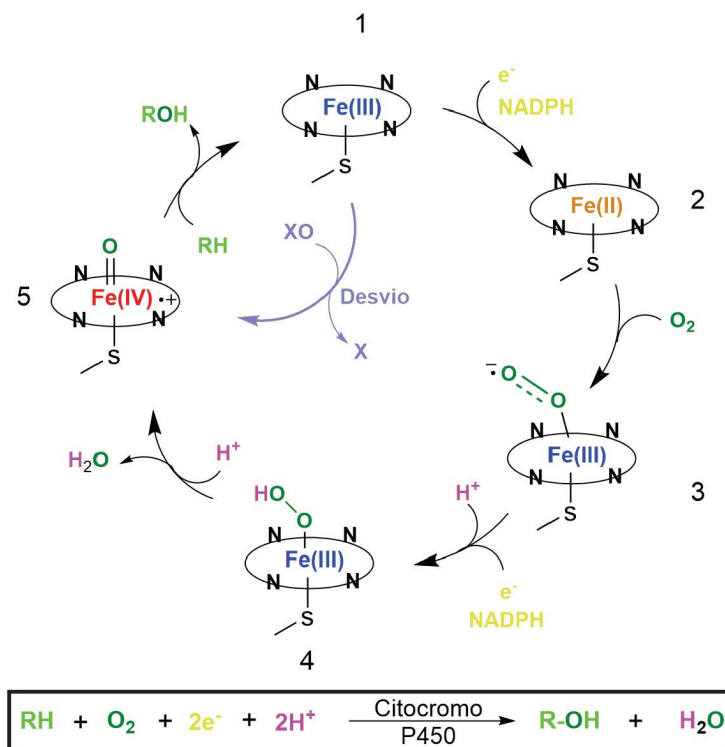


Figura 1: Representação esquemática do mecanismo realizado pelo CYP450 na oxidação de substratos na presença do redutor celular NADPH [15].

1.1. Porfirinas e metaloporfirinas

Porfirinas são compostos macrocíclicos tetrapirrólicos ligados por meio de ligações metínicas ($-\text{C}=\text{C}-$), **Figura 2**. Essas moléculas possuem todos os átomos de carbono em hibridização sp^2 , assumindo uma forma planar, apresentando alta conjugação eletrônica devido a ressonância eletrônica de 18 dos 22 elétrons π que compõe o anel porfirínico, conferindo a molécula intensas bandas de absorção na região do visível, principalmente em 400 nm, denominada de banda Soret.

Além disso, relaciona-se a nomenclatura das porfirinas às posições dos substituintes do anel porfirínico. O macrociclo recebe o nome de porfirinas *meso* substituídas ou mesoporfirinas quando há substituição dos átomos de hidrogênio presentes nas posições 5, 10, 15 e 20 do anel por grupos orgânicos. Ao passo que as moléculas que apresentam os substituintes dos carbonos das posições β -pirrólica, 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 e 18, diferentes de hidrogênios recebem o nome de protoporfirina [16-18].

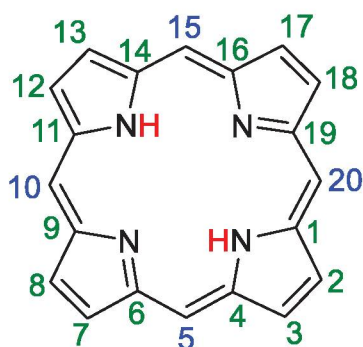


Figura 2: Estrutura representativa de um macrociclo porfirínico, onde as posições 5, 10, 15 e 20, em azul, representam as posições meso, ao passo que, as demais posições, representadas em verde, referem-se as posições β -pirrólicas. Em vermelho são representados o hidrogênios ligados aos nitrogênios amínicos.

A porfirina recebe o nome de base livre nos casos em que o centro do anel porfirínico não está coordenado a íons metálicos, e nesses casos, existem dois átomos de hidrogênios ligados a dois nitrogênios amínicos, como exemplificado, em vermelho, na **Figura 2**.

Quando se tem um íon metálico coordenado aos nitrogênios imínicos e amínicos presentes no centro do anel porfirínico, o macrociclo passa a ser chamado de metaloporfirina.

Metaloporfirinas (**MP**) sintéticas podem ser obtidas a partir da coordenação de porfirinas com diferentes íons metálicos, tais como ferro [19], cobre [20], cobalto [21], rutênio [22], níquel [23], entre outros, em diferentes estados de oxidação.

Os complexos desses ligantes **MP** têm sido empregados como catalisadores biomiméticos, ou seja, compostos capazes de desempenhar mecanismos semelhantes aqueles desenvolvidos por enzimas, por exemplo, o CYP450, na tentativa de replicar os surpreendentes resultados de eficiência e seletividade desempenhados nesses processos [24], em diversas reações catalíticas, tal como na oxidação de alcanos, alcenos, corantes, dentre outros, na presença de oxidantes como iodosilbenzeno (PhIO) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) [10,25-27]. Nessas reações catalíticas, as **MP** são responsáveis por gerar produtos de ampla importância industrial em condições brandas, propiciando maior seletividade e possibilitando a diminuição de subprodutos e, conseqüentemente, reduzindo o impacto ambiental [10,25,28].

Catalisadores baseados em **MP** sintéticas apresentam excelentes resultados para reações em meio homogêneo, visto apresentar elevada eficiência e

seletividade. Entretanto, neste meio, o uso desses complexos é limitado devido à solubilidade no meio, tornando o processo de recuperação árduo e dispendioso, utilizando-se, por exemplo, coluna cromatográfica para separação do catalisador do meio de reação. Além disso, no meio homogêneo pode ocorrer a desativação do catalisador, por meio de interações bi-moleculares entre anéis porfirínicos envolvendo, por exemplo, a oxidação de uma espécie **MP** não ativada por uma espécie ativa na catálise, podendo levar a degradação do anel porfirínico, além da participação do complexo em reações paralelas, como a dimerização, dada a proximidade dos planos porfirínicos em solução [11,29,30].

A heterogenização de catalisadores baseados em metaloporfirinas tem sido uma alternativa para contornar e minimizar os problemas inerentes ao catalisador presente em meio homogêneo, por meio da preparação de sólidos catalíticos como: estruturas orgânico-metálicas (MOFs, do inglês *metal-organic frameworks*) [31], polímeros de microporosidade intrínseca (PIMs, do inglês *polymers of intrinsic microporosity*) [32], polímeros orgânicos porosos (POPs do inglês *porous organic polymers*) [33], entre outras estruturas, além da imobilização das espécies metaloporfirínicas em suportes inorgânico ou orgânico.

1.2. Catálise Heterogênea

A imobilização de complexos metaloporfirínicos em matrizes inorgânicas ou orgânicas pode levar a sólidos catalíticos capazes de apresentar modulação da seletividade, além de poder propiciar a redução da agregação molecular e reações de autodegradação possíveis de ocorrer em meio homogêneo, que acabam levando a desativação da espécie catalítica. Soma-se a isso a possibilidade da obtenção de um sólido catalítico multifuncional passível de recuperação para posterior reuso por meio, por exemplo, de filtração [19,34-37].

Entretanto, reações catalíticas que ocorrem em fase heterogênea podem apresentar menores rendimentos quando comparada aos sistemas que empregam meio homogêneo, como consequência principal do menor contato efetivo da espécie catalítica com os substratos, uma vez que essas espécies estão imobilizadas, além de outros fatores como a acessibilidade do sítio ativo da **MP** para transferência e transporte de massa [19,38-41].

Exemplos de sólidos inorgânicos que têm sido utilizados como suportes para imobilização de metaloporfirinas são: sílicas gel [38,42,43], zeólitas e peneiras moleculares [44,45], eletrodos de ouro [46], compostos lamelares, como: hidróxidos duplos lamelares (**HDL**) [41,47-49] e hidróxi nitratos de zinco (**HNZ**) [50], sílicas mesoporosas, a exemplo da **SBA-15** (*Santa Barbara Amorphous 15*), **HMS** (*Hexagonal Mesoporous Silica*) [51-54], dentre outros.

1.3. Suportes e catalisadores suportados

Dentre os inúmeros sólidos que podem ser utilizados como suporte de metaloporfirinas, os compostos lamelares se destacam pelo baixo custo e fácil síntese [47].

Compostos lamelares são sólidos estruturados por unidades bidimensionais empilhadas, mantidas coesas por forças fracas de ligação de van der Waals, ao longo de um eixo cristalográfico denominado basal (**Figura 3**) [47].

Um dos grandes atrativos de compostos lamelares está na possibilidade de interação com moléculas nos espaços interlamelares, havendo a possibilidade de sua expansão, bem como sua contração [47-49, 55].

Os **HDL** são considerados como argilominerais, mas sintéticos, cuja estrutura se assemelha ao do mineral brucita (**Figura 3**). De composição lamelar, a brucita é formada por lamelas contendo íons de Mg^{2+} ocupando sítios octaédricos com ligantes hidroxila, ligados entre si por ligação envolvendo o oxigênio, onde cada lamela é separada uma das outras por uma distância interlamelar de 4,8 Å, para o caso da brucita, podendo variar para compostos lamelares sintéticos (**Figuras 4 e 5**) [47].

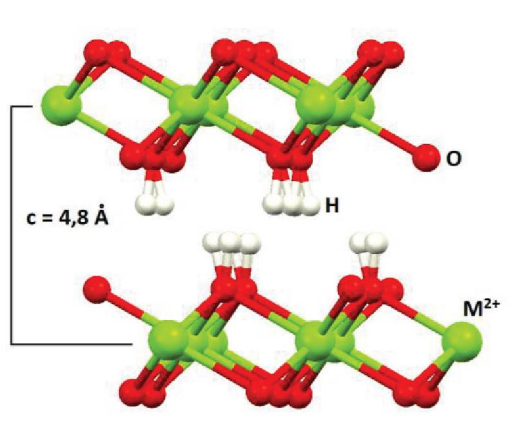


Figura 3: Representação esquemática da estrutura da brucita [47].

A ideia conceitual da preparação sintética de um **HDL** inspirado no mineral brucita, se baseia na substituição isomórfica de alguns cátions Mg^{2+} da estrutura da brucita por outro cátion, normalmente, trivalente de diferentes metais. Nessa condição, a lamela passaria a estar carregada positivamente, pela presença de íons metálicos trivalentes gerando cargas positivas; sendo necessária à sua neutralização por meio da adição de ânions que passam a ocupar as posições interlamelares (**Figura 4**). Dessa forma, a fórmula geral para os **HDL** de cátions M(II)/M(III) pode ser representada por $[\text{M}^{2+}_{1-x} \text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2](\text{A}^{m-1})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$. No **HDL**, ambos os metais ocupam sítios octaédricos [47,49,56].

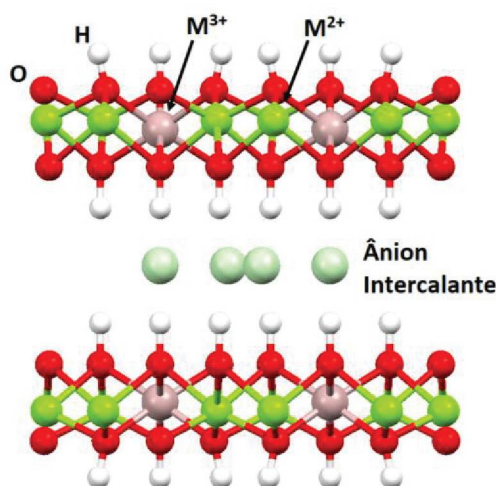


Figura 4: Representação esquemática da estrutura de um **HDL** geral [47].

Um método de síntese usualmente utilizado para a preparação de **HDL** é por meio da coprecipitação [57], baseado na adição de soluções aquosas de sais de M^{2+} e M^{3+} , em proporções molares $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$, por exemplo, 2:1 ou 3:1 ($\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$) desejadas, com adição lenta de uma base, normalmente NaOH , em pH constante de 8.

Um outro composto lamelar utilizado para imobilizar espécies catalíticas, como as metaloporfirinas, são os hidroxissais lamelares, cuja síntese foi reportada na década de 70, por Stählin e Oswald [58].

No caso dos hidroxissais lamelares, e ainda fazendo correlação com a estrutura da brucita (**Figura 3**), quando se tem a substituição de alguns íons metálicos Mg^{2+} em uma lamela semelhante à da brucita, por outros cátions divalentes, como por exemplo, Cu^{2+} ou Zn^{2+} , além de substituição parcial de alguns

grupamentos hidroxila (OH) por outro grupamento, como por exemplo sulfato ou nitrato, é obtida uma nova classe de compostos lamelares denominada hidroxissais lamelares (aqui representado pela sigla geral **HSL**), apresentando a seguinte formula geral: $M^{2+}(OH)_{2-x}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$. Quando o **HSL** é composto por íons divalentes substituindo o Mg^{2+} da brucita, como por exemplo o Zn^{2+} e ânions como por exemplo NO_3^- , substituindo parcialmente por grupamentos hidroxila, o composto resultante é denominado hidroxinitrato de zinco (representado aqui pela sigla **HNZ**), **Figura 5** [47].

Na estrutura do **HSL**, o aparecimento de cargas positivas nas lamelas é justificado pela presença de íons M^{2+} diferente do $Mg(II)$ assumindo esferas de coordenação diferentes, como por exemplo, a octaédrica e a tetraédrica. Por exemplo, no **HNZ** três íons Zn^{2+} assumem geometria octaédrica e são ligados entre si por hidroxilas. O quarto octaedro se encontra vazio, com dois átomos de zinco coordenados as hidroxilas tetraedricamente. Essa configuração resulta em carga residual positiva na lamela, ocorrendo a presença de ânions nitrato hidratados entre as lamelas, para compensar as cargas residuais (**Figura 5**).

Semelhante a síntese geral dos **HDL**, o método comumente aplicado para a síntese do **HSL** é o método da coprecipitação [47].

Para a síntese desse sólido, comumente, utiliza-se uma solução do sal precursor de íons metálicos Zn^{2+} e uma solução aquosa de amônia, com controle da razão OH^-/Zn^{2+} para evitar a hidrólise da estrutura lamelar para formação do óxido do metal [47].

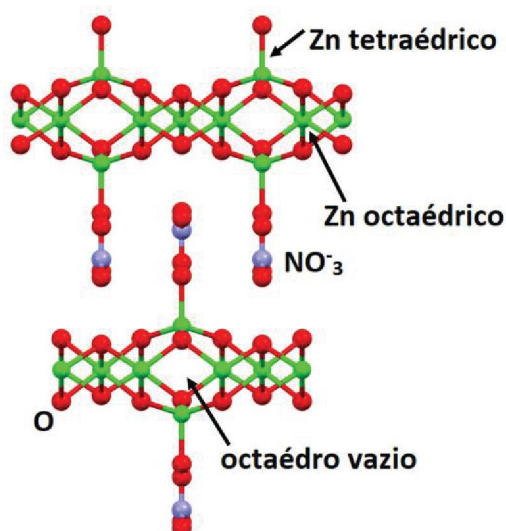


Figura 5: Representação esquemática da estrutura do **HNZ** [47].

Uma outra classe de material frequentemente empregada para a imobilização de espécies catalíticas é aquela baseada em sílica.

Mais recentemente, o emprego de sílica mesoporosa tem sido difundido na catálise [38,54, 59,60], por serem materiais que apresentam grandes áreas superficiais, resistência térmica e mecânica, que pode possibilitar a sua aplicação em reações a temperaturas mais elevadas sem levar a sua termodecomposição. Além disso, a presença de mesoporos pode possibilitar a imobilização de espécies catalíticas no seu interior, podendo levar a resultados catalíticos com modulação da seletividade se comparado ao comportamento dessa espécie catalítica em solução [52,53,60].

A terminologia *meso* para distinguir materiais porosos foi adotada pela IUPAC, sendo relacionada a sólidos com poros cujo diâmetro está compreendido entre 2 a 50 nm, sendo intermediário aos sólidos microporosos e macroporosos, que apresentam diâmetro menor que 2 nm e maior que 50 nm, respectivamente [61].

As sílicas mesoporosas pertencem a classe de materiais com estrutura porosa altamente ordenada e, por conta disso, é esperado que possua elevada área superficial (700 a 1000 m²), poros de tamanhos uniformes e estabilidade térmica [52,53,62,63].

Esta classe de materiais foi descoberta em 1992, por pesquisadores da Mobil Corporation [62,63]. Beck e coautores descreveram a obtenção de materiais

mesoporosos utilizando a técnica LCT (*liquid-crystal templating*), a qual utiliza a estrutura tensoativa do cristal líquido como uma espécie de molde orgânica para os silicatos formarem a rede de sílica [62].

Na técnica LCT, independente da sílica mesoporosa desejada, utiliza-se um surfactante como uma espécie de molde que leva a formação das micelas desse surfactante em solução, que resultam na estrutura porosa desejada, após a construção das paredes de sílica ao seu redor e a sua eliminação por lavagem ou calcinação do sólido resultante em temperatura adequada [63,64].

Esses sólidos se tornam ainda mais versáteis do ponto de vista de sua utilidade como suporte para catalisadores, quando se pode pensar na possibilidade de sua funcionalização por meio de interações dos grupos silanóis e diferentes espécies químicas, tais como: grupamentos amina, tiol, carboxilas, etc. modificando a reatividade da superfície do sólido, bem como a propriedade do material, como a acidez, por exemplo [64-67].

Angeletti e colaboradores [68] reportaram o uso de uma sílica gel funcionalizada com grupamentos amina como catalisador em reações de condensação de Knoevenagel. A atividade catalítica desempenhada na reação pelo sólido é atribuída pelos autores ao sinergismo entre a amina do grupamento funcionalizante e dos grupamentos silanóis presentes na superfície da sílica, no qual o primeiro atua como base de Brønsted e o segundo como ácido de Brønsted.

Além disso, a funcionalização torna possível a imobilização de espécies catalíticas que sejam neutras que antes não eram passíveis de imobilização nesse sólido. Nesse contexto, Pinto e colaboradores [51] reportaram a imobilização de uma espécie metaloporfirínica neutra por meio de ligação covalente entre o agente funcionalizante presente na superfície do sólido e os grupos fenílicos da metaloporfirina utilizada no trabalho.

A metodologia comumente adotada para a síntese de sílicas se dá a partir do processo sol-gel, pois é um procedimento simples no qual se utiliza condições brandas de reação, podendo-se modular o tamanho e formato das partículas formadas, além da obtenção de sólidos com alta grau de pureza, homogeneidade, controle da composição, entre outros benefícios. [69-71].

No processo sol-gel, utiliza-se um precursor de formação da sílica (em geral o tetraetilortosilicato – TEOS), onde se espera a formação da estrutura de silicatos organizada hierarquicamente, revestindo as micelas formadas do surfactante

escolhido para a preparação do sólido mesoporoso (**Figura 6**). Na primeira etapa, que compreende a reação de hidrólise do alcóxido de silício catalisada por ácido, tem-se a protonação de um dos átomos de oxigênio ligados ao silício, deslocando a densidade eletrônica para o átomo de oxigênio, tornando o átomo de silício eletrofílico. Na sequência, o oxigênio de uma molécula de água realiza o ataque nucleofílico ao átomo de silício e, com isso, tem-se a saída de um grupamento R-OH, levando a obtenção do primeiro produto de hidrólise (**1**), o qual sofre duas sucessivas reações de hidrólise, formando o produto (**2**). Na sequência, ocorre a segunda etapa de reação, constituída pela condensação do produto (**2**) catalisada por ácido. Nessa etapa, o produto (**2**) tem um de seus grupamentos hidroxila protonado, tornando o átomo de silício eletrofílico, passível de ataque nucleofílico pelo oxigênio de um grupamento hidroxila de uma segunda molécula, sendo ao final do processo gerado o produto (**3**), com a liberação de uma molécula de água. Após a reação de hidrólise e policondensação dos silicatos há a formação da estrutura porosa da sílica.

Quando não se tem a molécula de água como doadora de oxigênio e também não há a formação de água no processo sol-gel, este recebe o nome de processo sol-gel não-hidrolítico. Nessa reação, as moléculas doadoras de oxigênio nucleofílico seriam alcóxidos (em meio básico), éteres, álcoois, aldeídos, entre outros [72].

No caso dos sólidos mesoporosos, essa sílica pode se formar em torno das estruturas de surfactante organizadas na forma de micelas e, em uma etapa posterior, tem-se a remoção do surfactante por meio de procedimentos de lavagem, bem como de calcinação, como representado na **Figura 7**, levando ao sistema hierárquico de poros do sólido mesoporoso [53].

mesoporosa sintetizada visto serem capazes de formar diferentes tipos de micelas, **Figura 8**, direcionando o sólido resultante a diferentes estruturas [74].

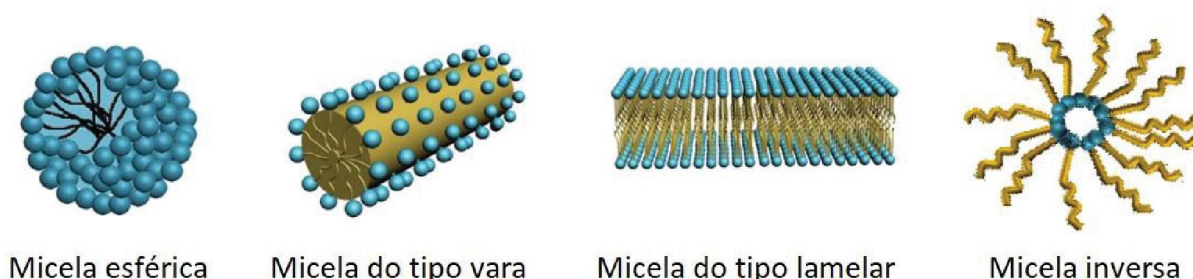


Figura 8: Esquema representativo de diferentes formas de micelas, adaptado da referência 74.

Como exemplos de sílicas mesoporosas amplamente utilizadas para fins catalíticos, pode-se citar as sílicas mesoporosas **SBA-15** e a **HMS** [51,54,75]

A sílica mesoporosa **SBA-15** foi reportada pela primeira vez por Zhao e colaboradores em 1998. Esses autores descreveram a preparação da sílica pelo processo sol-gel hidrolítico catalisado por ácido, a partir do uso de um copolímero tribloco anfifílico denominado de Pluronic 123 como agente direcionador da estrutura porosa. Sua mesoestrutura é composta por hexágonos ordenados, formando uma estrutura do tipo favo de mel (*honey comb*) com distribuição de tamanho de poros entre 2 a 30 nm, área superficial específica em torno de 1000 m² g⁻¹ e espessura de parede de sílica de 3,1 a 6,4 nm [53].

A sílica mesoporosa **HMS** foi reportada por Tanev e Pinnavaia, em 1995. No seu preparo é utilizado agentes direcionadores de estrutura neutros, como aminas primárias de cadeias C8 a C18, tal como a dodecilamina. As micelas que são formadas por essa classe de surfactantes, interagem com o precursor de sílica neutro, em meio neutro, por meio de ligação de hidrogênio. À vista disso, o material obtido possui morfologia esférica, com estrutura de poros do tipo esponja. A sílica mesoporosa **HMS** apresenta diâmetro de poros de 2 a 5 nm [52].

A modificação química desse tipo de material (funcionalização) é uma rota para o desenvolvimento de materiais funcionais com aplicações na catálise, como sensores, nos materiais ópticos e magnéticos, na sorção química, na liberação controlada de fármacos, na eletrônica e na biotecnologia [76-80].

A funcionalização desses materiais por meio da sua modificação com diferentes grupos orgânicos, por exemplo, o 3-aminopropiltrietoxissilano (3-APTS), pode alterar completamente a reatividade da superfície, modificando propriedades químicas como hidrofiliicidade e basicidade, uma vez que o agente funcionalizante, a título de exemplo, o 3-APTS possui grupos amino que podem participar de reações atuando como base (nessa situação, a amina atua como aceptadora de próton) ou ácido de Brönsted (amina protonada), dependendo do pH do meio, bem como pode tornar possível a imobilização de espécies neutras por meio de reações covalentes, como citado anteriormente [51,68], **Figura 9**.

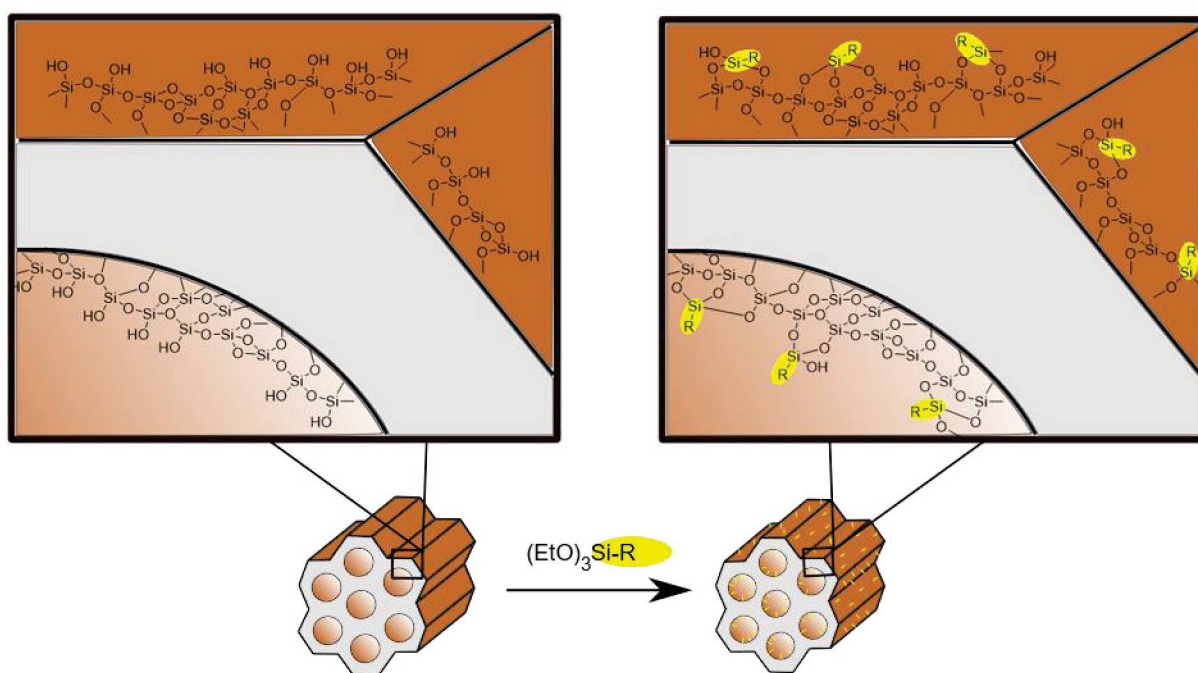


Figura 9: Representação esquemática de sílicas mesoporosas funcionalizadas, baseado na referência 65.

1.4. Reações catalíticas envolvendo metaloporfirinas imobilizadas

A reação de oxidação de substratos orgânicos é de suma importância na obtenção de compostos de alto valor agregado e de interesse na indústria química, farmacêutica, entre outras como, por exemplo, álcoois, cetonas, ácidos e epóxidos [19,28,81,82].

A oxidação de alcanos é relativamente difícil de ocorrer em condições ordinárias devido à alta energia envolvida nas ligações C-H (90-100 kcal mol⁻¹) [81].

Industrialmente, a oxidação de alcanos cíclicos ou lineares, como é o caso do cicloexano, leva a produtos como cicloexanona e cicloexanol (denominados mistura K/A) [81,83]. A mistura K/A tem aplicação fundamental na obtenção de plásticos e do polímero Nylon 6,6.

O Nylon 6,6 é um polímero que apresenta alta resistência mecânica, transparência, flexibilidade e dureza, com vasta aplicação em diferentes seguimentos industriais, como a indústria têxtil [82]. Nesse contexto, a aplicação de catalisadores que apresentem seletividade para, por exemplo, oxidar o cicloexano de forma eficiente e seletiva, tem sido de grande interesse na academia, visto que o processo industrialmente utilizado para a oxidação desse composto envolve o uso de um sal de Co(II) como catalisador, onde o cobalto atua como um catalisador ácido de Lewis, a temperatura elevada (próximo a 150 °C) e alta pressão (15 bar), com rendimento de conversão para a mistura K/A de cerca de 4%, sendo observado seletividade de 80% para essa mistura. Os outros 20% são atribuídos a subprodutos como os ácidos *n*-butírico, *n*-valérico, succínico e adípico, sendo provenientes da oxidação do álcool e cetona produzidos no processo, **Figura 10** [81,82].

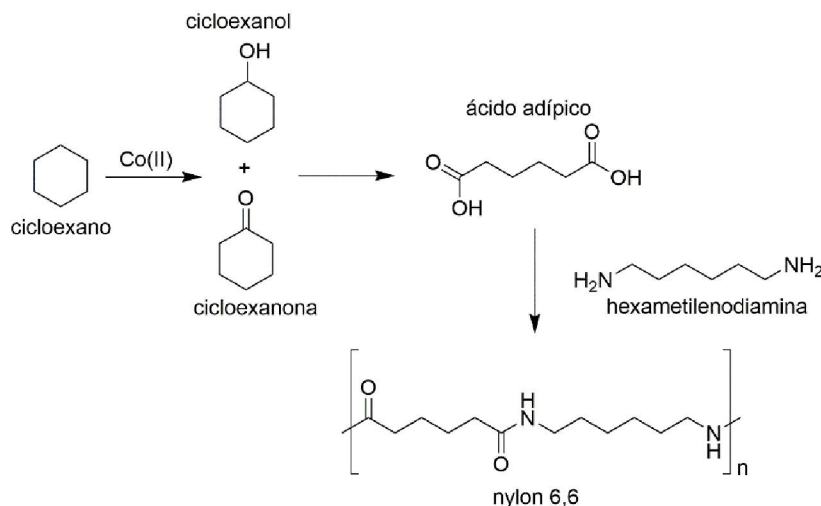


Figura 10: Esquema representativo da reação de síntese do polímero Nylon 6,6 por meio de ácido adípico obtido da oxidação do cicloexano.

O emprego de sistemas metaloporfirínicos como catalisadores em reações de oxidação do cicloexano a cicloexanol e cicloexanona tem chamado atenção por se observar a obtenção desses produtos em condições brandas de temperatura e pressão, com alta seletividade e eficiência para ambos os produtos

(preferencialmente o álcool) e, ademais, não se observa a formação de subprodutos ácidos de reação como é observado nas reações convencionais que utilizam sais de cobalto como catalisador [50,84].

Além das reações de oxidação de alcanos, as metaloporfirinas têm sido utilizadas como catalisadores em diferentes reações, como na reação de pirólise de alcanos e hidrogenação de alcenos [85].

Além disso, muito recentemente tem sido observado o uso de metaloporfirinas em catálise de reação de formação de ligação carbono-carbono [31,86].

As reações de formação de ligação carbono-carbono têm grande importância, tanto para os estudos acadêmicos quanto para o desenvolvimento de produtos de interesse industrial, na construção de novas moléculas, levando a novas propriedades e possibilidades de aplicação [87].

Utiliza-se essa classe de reação para a síntese de diversos compostos com atividades biológicas importantes, tal como taxol (utilizado no tratamento contra o câncer no ovário) [88], estatinas (inibidor da enzima protease aspártica, responsável pela proliferação de doenças como AIDS, hipertensão, malária e Alzheimer) [89], macrólidos (antibiótico utilizado no tratamento contra infecções bacterianas e fúngicas) [90], entre outros [91, 92].

A formação da ligação carbono-carbono, por meio de reação de condensação aldólica, ocorre, fundamentalmente, por meio da interação entre um composto carbonílico enolizável, atuando como nucleófilo, e outro composto carbonílico, que atua como eletrófilo, levando a formação do produto de adição aldólica. Em um segundo momento, caso ocorra a desidratação desse produto, é estabelecida uma ligação dupla nessa molécula, levando ao produto de condensação aldólica, **Figura 11** [87].

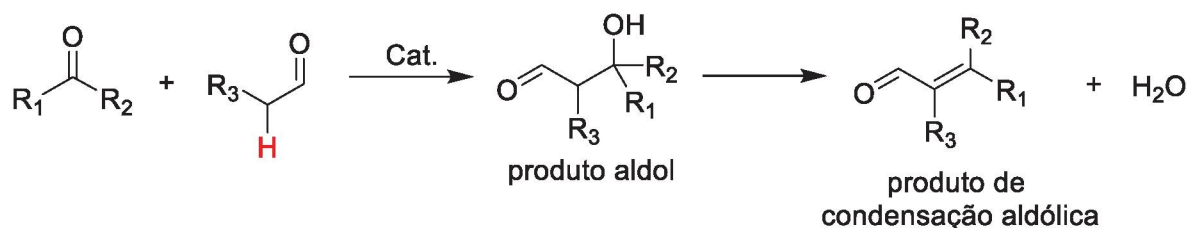


Figura 11: Esquema representativo e simplificado de uma reação adição aldólica, seguida de condensação aldólica, onde R₁, R₂ e R₃ são grupos alquilas.

A adição/condensação aldólica comumente se dá em meio ácido e o básico (**Figura 12**) [87].

Sob a primeira condição, **Figura 12A**, o ácido é responsável por protonar o oxigênio de uma carbonila (de um aldeído ou de uma cetona, por exemplo), sendo que essa espécie protonada (**1**) tem seu hidrogênio alfa removido por uma molécula de água, resultando na espécie (**2**). Em outro momento, a espécie (**2**) ataca a carbonila de outra molécula, formando uma ligação C-C, composto (**3**). A espécie (**3**) tem o oxigênio, da porção da molécula oriunda do enolato, desprotonado por uma molécula de água, ao passo que a hidroxila, da porção oriunda do composto carbonílico que sofreu ataque nucleofílico, é protonada, espécie (**4**), e após desidratação, forma-se a espécie (**5**), a qual contém um carbocátion terciário. Essa espécie tem o carbono alfa desprotonado, levando a formação de uma ligação dupla entre os carbonos alfa e beta, sendo o catalisador ácido recuperado ao final do processo e é obtido o produto de condensação aldólica desejado. Em meio básico, **Figura 12B**, na presença de uma base de Brønsted adequada, o carbono alfa é desprotonado, sendo originada a espécie enolato, estabilizada por ressonância (**1**), a qual faz o ataque nucleofílico ao carbono carbonílico de outra substância, levando a formação do produto de adição aldólica (**2**). Posteriormente, ocorre a desprotonação do carbono alfa a carbonila do composto (**2**), desencadeando um rearranjo eletrônico na molécula, levando a obtenção do produto de condensação aldólica (**3**) e a recuperação do catalisador.

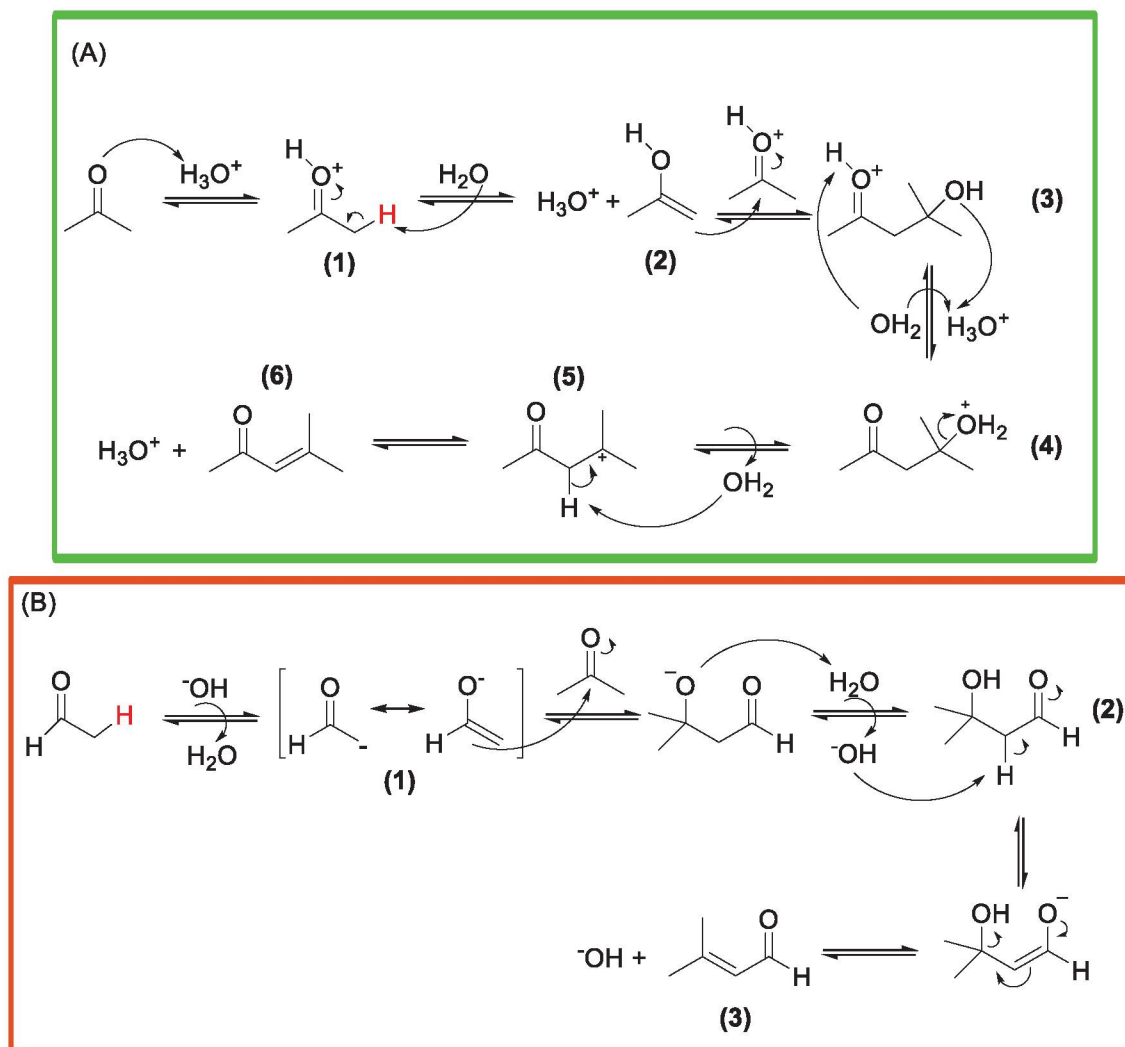


Figura 12: Esquemas de condensação aldólica (A) em meio ácido e (B) em meio básico [87].

Existem trabalhos que mostram o uso de metaloporfirinas como catalisadores em reações de adição e condensação aldólica, como é o caso do trabalho reportado por Zou e coautores [31], no qual descreveram a atividade catalítica desempenhada de quatro MOFs de metaloporfirinas de Mn(III) e Fe(III) na reação de adição aldólica entre diversas cetonas e aldeídos, como é o caso da reação 4-nitrobenzaldeído e 2-butanona, no qual as reações realizadas com os MOFs mostram rendimentos de 55% a 99% para o aldeído α,β -insaturado esperado. Ademais, foi reportado por Fidalgo-Marijuan e coautores [93] O uso de três SMOFs (estrutura metal-orgânico supramolecular, do inglês *supramolecular metal-organic frameworks*) de metaloporfirina são compostos por **MnP**, **CoP** e **FeP**, respectivamente, como

catalisadores de fase heterogênea para a reação de condensação aldólica entre o benzaldeído e a acetona, para o qual foram observados valores de conversão de até 79%. A mesma porcentagem de conversão obtida quando os sólidos foram aplicados em reação de condensação de Knoevenagel entre vários aldeídos, como o benzaldeído e a malononitrila, indicando a eficiência desse tipo de catalisador baseado em metaloporfirina para ambas as reações de condensação estudadas.

Diante da eficiência da metaloporfirinas em reações de oxidação e também de adição aldólica (e condensação aldólica), além de outras, deve-se propor rotas catalíticas a fim de se melhor aproveitar os surpreendentes resultados que esses tipos de catalisadores desempenham. Nesse sentido, têm-se as reações sequenciais *one-pot* como alternativa para tal visto que além da eficiência apresentada por **MP**, a alternativa *one-pot* pode ser mais ambientalmente amigável, por possibilitar a redução do número de etapas de purificação, por exemplo.

1.5. Reações sequenciais

Muitos dos sistemas catalíticos homo- e heterogêneos, utilizando compostos porfirínicos ou não, frequentemente são empregados somente em reações únicas, isto é, utilizados naqueles processos que envolvem apenas uma reação catalítica. Em reações catalíticas únicas muitas vezes são necessárias várias etapas de separação e purificação do(s) produto(s) obtido(s), recuperação do catalisador para seu reuso, etc., tornando esse tipo de reação dispendiosa e pouco ambientalmente amigável [94]. Pensando nisso, sistemas sequenciais *one-pot* têm ganhado espaço na comunidade científica, como mostra a **Figura 13**, referente a uma pesquisa na plataforma Scopus, sobre o número de publicações que fazem menção aos termos em inglês: *one pot* juntamente com *Domino* ou *Cascade* ou *Tandem*.

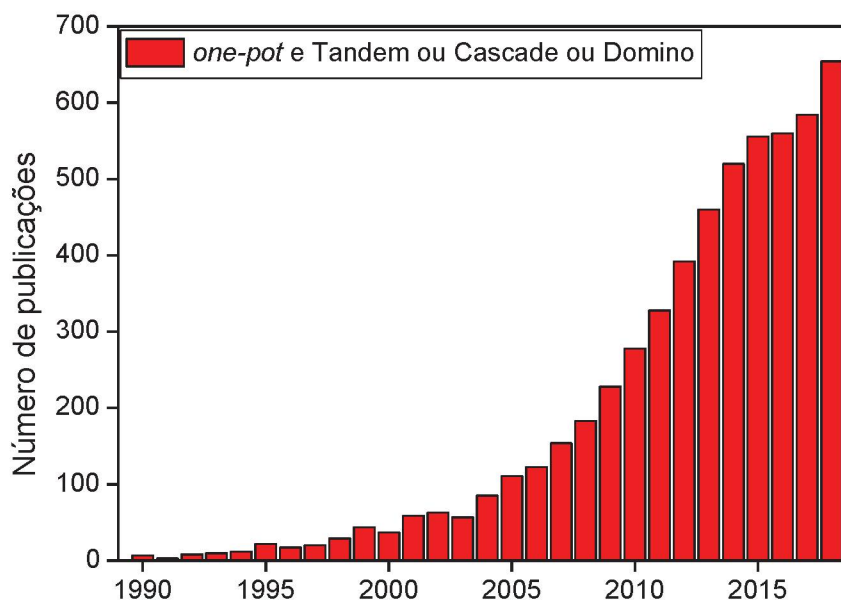


Figura 13: Gráfico referente ao número de publicações sobre reações sequenciais (pesquisa realizada em 06/02/2019 às 20 horas).

Reações sequenciais ocorrem em um único recipiente, *one-pot*, havendo duas classes principais de reações sequenciais distintas: A) Dominó ou Cascata e B) Tandem [95].

A primeira classe (Dominó ou Cascata) é aquela reação onde se tem a ocorrência da repetição de um mesmo mecanismo. Dessa forma, o termo Dominó é designado àquelas reações cujo mecanismo se repete até duas vezes e, isso posto, o termo Cascata é utilizado quando o mesmo ocorre três ou mais vezes. Nessa classe, o sistema é isolado e acontece espontaneamente a partir da geração do primeiro produto, onde este atuará como substrato para a segunda etapa da reação (**Figura 14A**).

A classe Tandem estende-se a três subclasses: Tandem ortogonal, Tandem assistida e auto-Tandem, **Figura 14B**.

A primeira subclasse é aquela na qual se tem dois ou mais catalisadores atuando com interdependência, uma vez que após um primeiro ciclo catalítico executado por um mecanismo A levando a formação do produto A, tem-se a ação de um segundo mecanismo, a partir do segundo catalisador, sobre o produto A (ou seja, um substrato para a segunda reação); levando a formação do segundo produto, o produto B.

Na segunda subclasse, Tandem assistida, tem-se apenas um catalisador e se faz necessário adicionar um agente desencadeador de mecanismo, após a formação do produto A, para que a reação prossiga por um segundo mecanismo e leve a formação do produto B.

A reação se enquadra na terceira subclasse, intitulada auto-Tandem, quando na presença de uma única espécie catalítica, sendo essa multifuncional, e, após gerar o primeiro produto por meio da ação catalítica da espécie, um segundo sítio catalítico presente nessa espécie catalítica única desempenha outro mecanismo sobre esse produto gerado no primeiro mecanismo, levando ao produto B.

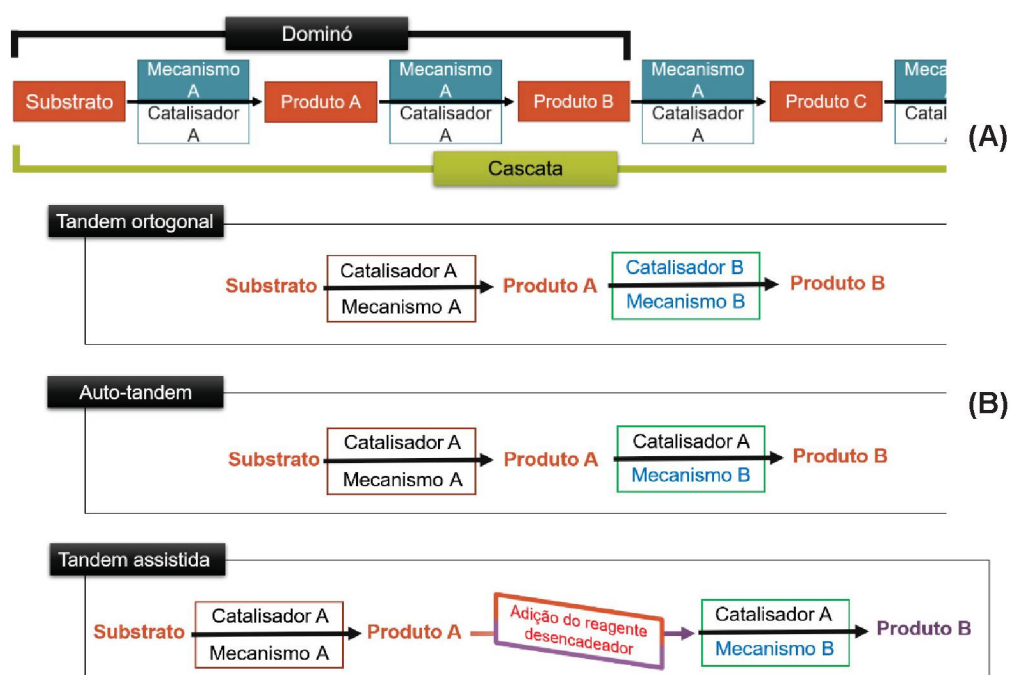


Figura 14: A) Esquema para reação Domíno e Cascata e B) esquema para as três classes de reações Tandem.

No escopo de reações sequenciais, o emprego de metaloporfirinas nesses sistemas ainda é pouco explorado, porém, tem crescido ao longo dos anos, podendo-se citar alguns exemplos recentemente revisados por nosso grupo de pesquisa [96].

Huang e colaboradores [97], reportaram a síntese de um MOF multifuncional baseado em metaloporfirinas de cobalto ou ferro com nanopartículas de ouro e aplicaram na reação sequencial cascata de oxidação *one-pot* da glucose por meio das nanopartículas de ouro e oxigênio molecular, gerando ácido glucônico e peróxido de hidrogênio. Esse último foi utilizado como oxidante na segunda etapa,

na qual em conjunto a metaloporfirina presente na estrutura, oxidavam o substrato da segunda etapa 3,3',5,5-tetrametilbenzidina (**Figura 15**).

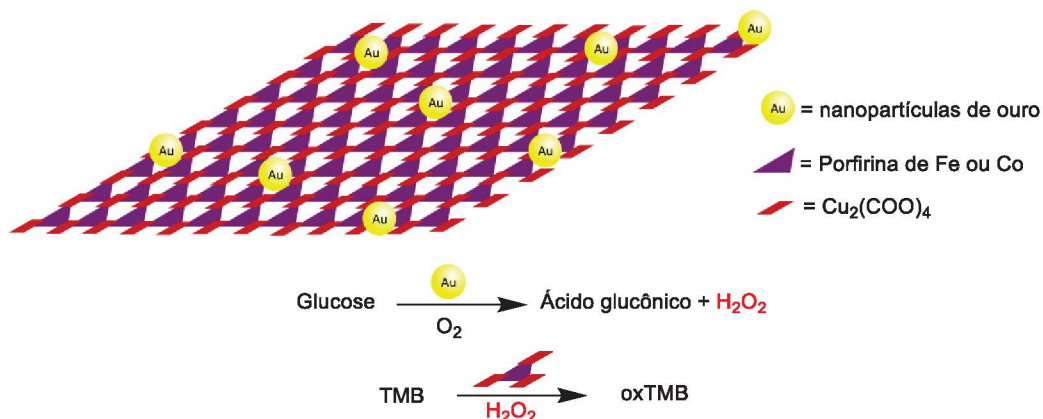


Figura 15: Representação esquemática do sólido 2D baseado em MOF utilizado como catalisador na reação sequencial cascata de oxidação da glucose adaptado da referência 96.

Outro exemplo é o trabalho publicado por Beyzavi e colaboradores [98], no qual sintetizaram um MOF composto por duas metaloporfirinas, de zinco e DE manganês e aplicaram como catalisador com sucesso, na reação sequencial tandem ortogonal de epoxidação de uma olefina, a partir da metaloporfirina de manganês, seguida da abertura de anel de epóxido e inserção de CO_2 , sendo essa segunda etapa catalisada pela metaloporfirina de zinco, obtendo rendimento superior a 60% do produto desejado, **Figura 16**.

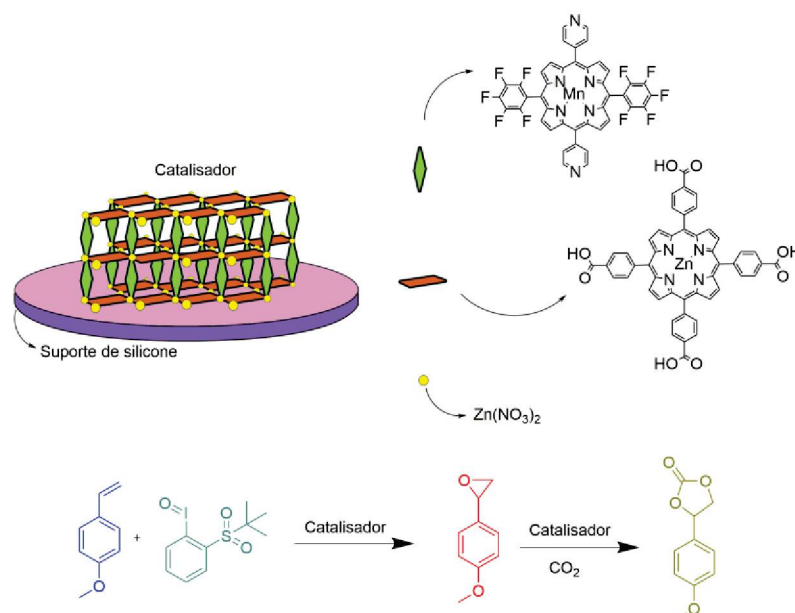


Figura 16: Representação esquemática do MOF sintetizado e utilizado como catalisador na reação sequencial tandem ortogonal, adaptado da referência 96.

Nesse trabalho, são relatados os nossos esforços na investigação da preparação de sólidos catalíticos baseados em metaloporfirinas derivadas das porfirinas base-livre exemplificadas na **Figura 17**, imobilizadas em diferentes suportes inorgânicos, bem como a investigação desses sólidos como catalisadores em reações únicas e sequenciais Tandem assistidas empregando as reações únicas de oxidação do cicloexano e de condensação aldólica da cicloexanona com acetaldeído.

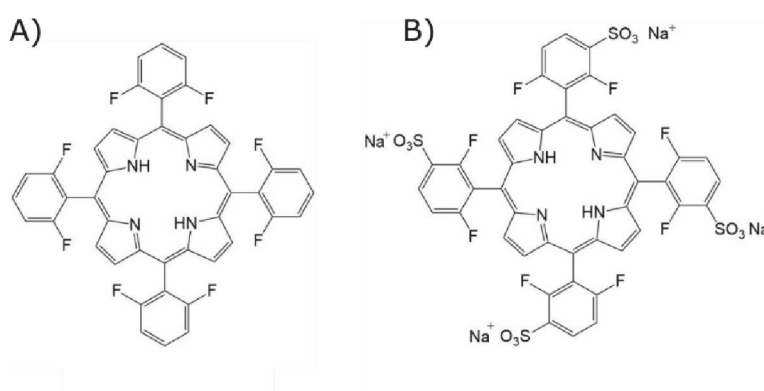


Figura 17: Estruturas das porfirinas base livre A) neutra [5,10,15,20-tetrakis(2,6-difluorfenilporfirina)] [$\text{H}_2(\text{TDFPP})$] (**P1**) e B) tetra-aniônica [5,10,15,20-tetrakis(2,6-difluor-3-sulfonatofenilporfirina)] [$\text{H}_2(\text{TDFSPP})$] (**P2**).

2. OBJETIVOS

Preparar, purificar e caracterizar ligantes macrociclos porfirínicos e seus derivados de metalo(III)porfirinas.

Obter e caracterizar, a partir das técnicas disponíveis, sólidos inorgânicos tais como: hidróxido duplo lamelar (**HDL**) Zn/Al (2:1), hidroxinitrato de zinco (**HNZ**) e sílicas mesoporosas (**SBA-15** e **HMS**), adequados à imobilização de espécies catalíticas baseadas em metaloporfirinas.

Efetuar a imobilização de metalo(III)porfirinas nos sólidos preparados e caracterizados.

Investigar a atividade catalítica, no que tange a eficiência e seletividade de cada um dos sólidos preparados, em reações únicas e sequenciais Tandem assistida, compreendendo reações de oxidação de substratos orgânicos e em reações de condensação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Solventes, reagentes e equipamentos utilizados

Os solventes e reagentes utilizados nesse trabalho e adquiridos comercialmente encontram-se listados na **Tabela 1**.

Tabela 1: reagentes e solventes.

Reagentes	Marca
Metanol	Panreac
Clorofórmio	Panreac/Synth
Diclorometano	Synth
Diclorometano HPLC	Panreac
Hexano	Synth
Tetraetilortosilicato (TEOS)	Aldrich
Etanol	Alphatec
Acetato de manganês	Cromato Produtos Químicos
Ácido Acético	Carlo Erba
Dodecilamina (DDA)	Aldrich
Pluoronic P123	Aldrich
2,6-difluorbenzaldeído 98%	Aldrich
Eterato de trifluoreto de boro (BF ₃)	Aldrich
2,3,5,6-tetracloro 1,4-benzoquinona (<i>p</i> -cloranil)	Aldrich
3-aminopropiltrietoxissilano (3-APTS)	Aldrich
Pirrol	Aldrich
Tolueno	Synth
Dimetilformamida	Synth
ZnCl ₂	Vetec
AlCl ₃	Vetec
Clorofórmio Deuterado 1% TMS	Aldrich
Metanol Deuterado 1% TMS	Aldrich
Brometo de potássio	Aldrich
Nitrato de zinco	Synth
Grade de cobre FCF300-CU	Formvar/Carbon 300 Mesh
Silicone	Synth
Ureia	Vetec
Acetona PA	Alphatec
Sulfito de sódio	Synth
Sulfato de sódio	Synth
Ácido clorídrico 37%	Panreac
Ácido sulfúrico 95-97%	Merck

Hidróxido de sódio, pérolas	J. T. Baker
Acetonitrila HPLC	J. T. Baker
Acetona HPLC	Mallinckrodt
Metanol HPLC	J. T. Baker
Acetaldeído	Êxodo
Cicloexano	Aldrich
Cicloexanona	Aldrich
<i>n</i> -octanol	Aldrich
Sephadex	Sigma-Aldrich

3.2. Descrição dos equipamentos utilizados para as caracterizações dos materiais

- Espectroscopia de absorção eletrônica na região do ultravioleta e visível (UVVIS): os espectros de UVVIS foram registrados em Espectrofotômetro de UVVIS Varian Carry 100 ou HP8452A usando células de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico, entre comprimentos de onda de 200 a 800 nm.

- Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR): as análises de infravermelho foram realizadas em Espectrofotômetro BOMEM. Preparou-se uma mistura do sólido a ser analisado e do sólido de brometo de potássio (proporção 1% m/m), macerou-se a mistura até que se formasse uma massa homogênea. a mistura foi comprimida, a uma pressão de 8 bar, e empastilhada para posterior coleta do espectro da pastilha resultante. O espectro foi coletado com uma resolução de 4 cm⁻¹ e acumulação de 32 varreduras.

- Difratometria de raios X de pó (DRX): as análises por difratometria de raios X foram realizadas no difratômetro Shimadzu XRD-6000 operando a 40 kV e 40 mA (radiação Cu-K α , $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) com uma velocidade de varredura de 1 grau min⁻¹, na geometria Bragg-Bretano de θ -2 θ (DQUI-UFPR). As amostras foram preparadas a partir de uma suspensão do sólido em pequena quantidade de água desionizada sobre uma placa de vidro na forma de filme fino, secas e analisadas.

- Difratometria de raios X de pó (DRX) - baixo ângulo: as análises por difratometria de raios X de pó em baixo ângulo foram realizadas no Departamento de Física, da Universidade Federal do Paraná. As análises foram realizadas no difratômetro Bruker D8 Advance, operando a 40 kV/50 mA (radiação Cu-K, $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) com velocidade de varredura de 1° min⁻¹. As amostras foram maceradas em um almofariz e depositadas sobre uma placa adequada para que posteriormente fosse alocada no equipamento para registro do difratograma.

- Microscopia eletrônica de varredura (MEV): as imagens foram obtidas em um equipamento JEOL-JEM 1200 – 100kV. Uma pequena quantidade de amostra foi colocada sobre um porta-amostras, sendo então metalizada (depositada uma

pequena quantidade de ouro) (metalizadora Bal-Tec SCD 50) e analisada no modo varredura.

- Microscopia eletrônica de transmissão (MET): as análises de MET foram efetuadas em um equipamento JEOL-JEM 1200 – 100kV no modo transmissão. Uma pequena quantidade de amostra foi suspensa em acetona com o auxílio de um banho de ultrassom e gotejada em uma grade em cobre (300 mesh) revestida formvar/carbon.

- Cromatografia a gás (CG): as análises de cromatografia para a determinação quantitativa de produtos obtidos nas reações catalíticas foram realizadas no cromatógrafo a gás Hewlett Packard 5890A (detector de ionização em chama) acoplado ao integrador de áreas SHIMADZU C-RGA. Empregou-se uma coluna capilar DB-WAX (J&W Scientific) de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µm de espessura do filme. A determinação quantitativa dos produtos de reação foi feita empregando-se o método da padronização interna.

- Cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massa (CG-MS): as análises foram realizadas em cromatógrafo CG-EM/EM da marca Shimadzu modelo GC-2010 Plus, acoplado a detector de massas em tandem do tipo triplo quadrupolo modelo TQ8040 e injetor automático modelo AOC-5000 Plus para análises de amostras líquidas, gasosa (*headspace*) e microextração em fase sólida (SPME).

- Análise Elementar CHN: as análises químicas foram gentilmente realizadas pelo Prof. Dr. Guilherme Sippel Machado (UFPR). As amostras foram pesadas em cápsulas (cadinhos) de estanho e posteriormente inseridas no equipamento de análise elementar. Utilizou-se como padrão para calibração do equipamento acetanilida. A cada doze análises realizadas no equipamento, uma amostra de padrão era analisada para verificação e validação dos resultados (Padrão de acetanilida: C – 71,09%; H – 6,71%; N – 10,36%).

- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) H1 e F19: os dados de RMN foram obtidos no espectrofotômetro Bruker DRX 200 MHz, 4,7 Tesla NMR, disponível no Departamento de Química da UFPR. As amostras para análise foram preparadas em tubos específicos para RMN. Foram pesadas aproximadamente 3,0 mg da amostra de interesse seca, dissolvida em aproximadamente 1 mL de

clorofórmio ou metanol deuterado. Os deslocamentos químicos (em ppm) foram determinados em relação ao padrão tetrametilsilano (TMS) para os espectros de ^1H e hexafluorbenzeno para os espectros de ^{19}F .

- Análises texturais de adsorção e dessorção de nitrogênio (B.E.T.): as medidas de área superficial específica e porosidade foram realizadas utilizando o equipamento NOVA 1000, marca Quantachrome. As amostras foram previamente degaseificadas a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, utilizando uma massa média de 0,6 g.

- Análises térmicas (TG/DTA): as análises térmicas foram realizadas no laboratório LQUIP do Departamento de Química da UFPR e processadas em um equipamento de análises térmicas simultâneas STA marca NETZSCH, modelo STA 449 F3 Jupiter utilizando a faixa de aquecimento de $20\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ com velocidade de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e atmosfera de N_2 .

Outros equipamentos e acessórios de pequeno porte utilizados nesse trabalho:

- Agitador magnético com aquecimento Corning PC-420D.
- Balança semi-analítica - Shimadzu BL320H, carga máxima 200 g, $d = 0,010\text{ g}$
- Balança analítica digital - Ohaus, carga máxima 160 g, $d = 0,0001\text{ g}$
- Banho de ultrassom - Ultrasonic Cleaner – 1450 USC – Unique
- Estufa - Neuoni 50 a $200\text{ }^\circ\text{C}$
- Mufla EDG-CON3P, $0\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$
- Centrífuga 4000 rpm - Centribio.
- Rotaevaporador - Fisatom 804.
- Desionizador – Simplicity UV Millipore
- Destilador - Quimis
- Porta amostra de Teflon para UVVIS de sólido - Varian
- Banho termostatzado – Ética Equip. Cient. S.A.
- Extrator Soxhlet

3.3. Procedimentos experimentais

3.3.1. Purificação do gás argônio

O gás argônio (White Martins pureza 4,7) foi purificado de possíveis contaminantes (oxigênio, água, etc.) por meio da sua passagem por linha de purificação *homemade* composta por 5 frascos lavadores de gás (*trap*) (**Foto 1**), sendo o primeiro frasco vazio (1), seguido de um frasco contendo solução aquosa de sulfato de vanadila em amálgama de Zn-Hg (2), o terceiro frasco contém sílica gel (3), seguido de um frasco contendo pérolas de hidróxido de sódio (4) e, por último um quinto frasco, assim como o terceiro, contém sílica gel (5).

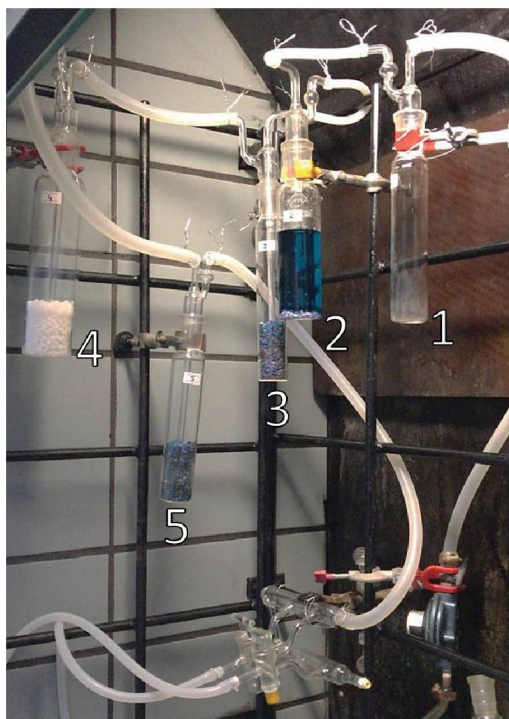


Foto 1: Linha de purificação de argônio utilizada nesse trabalho.

3.3.2. Síntese da sílica mesoporosa SBA-15

O procedimento utilizado para a síntese da sílica mesoporosa **SBA-15** foi baseado na metodologia descrita por Zhao e colaboradores [53], por meio do processo sol-gel hidrolítico para obtenção da sílica com base no que foi descrito por Pinto e colaboradores [51]. Foram realizados os cálculos referentes aos volumes e massas dos reagentes para o preparo de 2 g da sílica **SBA-15**.

Em um frasco graduado com tampa azul e dispositivo anti gotas contendo o copolímero tribloco Pluronic P123 (3,253 g) foi adicionado uma solução aquosa de ácido clorídrico 2 mol L⁻¹ (200 mL). A solução de aspecto translúcido foi mantida sob aquecimento (65 °C) e agitação magnética por 24 horas. Após esse período, com

uma pipeta de Pasteur, adicionou-se, gota a gota, 7,4 mL de TEOS (tetraetilortossilicato). Nesta etapa observou-se a formação de precipitado branco. A suspensão de reação permaneceu sob aquecimento e agitação por mais 24 horas, a 35 °C. Após esse período, o frasco foi levado para uma estufa a 80 °C, sendo deixado sob essas condições por 24 horas.

A sílica seca foi transferida para um funil de placa sinterizada (filtração 90) e lavada várias vezes com água desionizada até que o pH da água de lavagem passasse de aproximadamente 1 (início da lavagem) até pH neutro.

Após lavado, o sólido foi transferido para um cadinho de porcelana e calcinado na mufla com rampa de 6 horas, 550 °C a uma taxa de 1 °C min⁻¹. O rendimento da síntese da **SBA-15** foi de 96,7% m/m (1,934 g).

3.3.3. Funcionalização da sílica mesoporosa **SBA-15** com 3-aminopropiltrietoxissilano (3-APTS) para obtenção do sólido denominado **SBAF**

O método empregado para a funcionalização da sílica gel com o grupo 3-aminopropiltrietoxissilano (3-APTS) foi baseado no trabalho de Benedito e colaboradores [99]. A sílica mesoporosa **SBA-15** (1,0 g) foi ativada por meio de aquecimento por 24 horas a 110 °C em estufa. O sólido foi transferido para um balão 125 mL onde adicionou-se 40 mL de tolueno previamente seco com sulfato de sódio anidro. O sistema foi mantido em atmosfera de argônio e após atingir 120 °C por meio de banho de silicone, adicionou-se 4 mL de 3-APTS. O sistema foi mantido em temperatura constante de 120 °C, atmosfera inerte e agitação por um período de 24 horas.

Após o período, o sólido foi filtrado em papel filtro e lavado com tolueno e etanol e deixado para secar no próprio papel a temperatura ambiente, por 48 horas. Após seco, o material foi lavado em extrator *Soxhlet*, durante 24 horas com etanol e seco a 80 °C em estufa (massa final obtida de 1,4773 g), rendimento de funcionalização de 11,83%. O sólido foi denominado **SBAF**.

3.3.4. Síntese da sílica mesoporosa **HMS**

A síntese da **HMS** foi baseada no procedimento reportado por Tanev e Pinnavaia [52] Utilizou-se as seguintes quantidades molares de reagentes: 0,27 mol

de dodecilamina (DDA), 29,6 mol de água desionizada, 9,09 mol de etanol e 1 mol de trietilortosilicato (TEOS), para a obtenção de 2 g da sílica.

Em um balão de 125 mL, de fundo redondo, foram adicionados o etanol, a água desionizada e o DDA. Essa solução foi mantida sob agitação magnética por cerca de 15 min., em temperatura ambiente. Após este período, adicionou-se o 7,45 mL de TEOS, gota-a-gota, com o auxílio de uma bureta. A reação foi submetida a agitação magnética rigorosa (700 RPM), por um período de 30 min., seguida de repouso por 18 horas, em temperatura ambiente. Nessa etapa observou-se a formação de um precipitado branco. A suspensão resultante foi então filtrada com papel filtro, a vácuo e o sólido resultante foi lavado com etanol sendo o processo repetido por duas vezes com o volume de 200 mL de etanol. Em seguida o sólido foi lavado em extrator *Soxhlet*, com etanol, por 24 horas. Em seguida, o sólido lavado foi seco em estufa a 65 °C, por 24 horas. Após esse tempo, o sólido seco foi transferido para um cadinho de porcelana e a sílica foi calcinada em mufla, empregando-se uma rampa de aquecimento de 630 °C, 4 horas, 1 °C min⁻¹. O rendimento da reação foi de 99,15% (1,983 g) em relação a massa teórica calculada de 2,0 g.

3.3.5. Funcionalização da sílica mesoporosa HMS com 3-aminopropiltrietoxissilano para obtenção do sólido HMSF

O método empregado para a funcionalização da sílica mesoporosa **HMS** com o grupo 3-aminopropiltrietoxissilano foi semelhante ao adotado para a funcionalização da sílica mesoporosa **SBA-15**. Foi utilizada uma massa inicial de 0,9237 g de sílica **HMS** e ao término do processo foi obtido uma massa final de 1,4880 g, rendimento de 14,91% (m/m). O sólido foi denominado **HMSF**.

3.3.6. Síntese do hidróxido duplo lamelar de Zn/Al-CO₃ (2:1) para obtenção do sólido HDL

O procedimento utilizado na preparação do composto lamelar **HDL** foi baseado no método da hidrólise da ureia [58,100]. Foram utilizadas as seguintes proporções molares para síntese do **HDL** Zn/Al (2:1): 0,05 mol de ZnCl₂, 0,025 mol AlCl₃ e 0,25 mol de ureia (CO(NH₂)₂).

Preparou soluções aquosas de cada um dos reagentes (100 mL de água desionizada) e após o controle do pH (soluções de Zn (II) pH=6,0; de Al (III) pH=3,0

e ureia pH=7,0) as soluções foram adicionadas a um único balão de três bocas de fundo redondo de 2 L. O pH do sistema foi novamente medido (pH=4,0) e o balão foi acoplado a um sistema de refluxo, sendo a solução de reação (translúcida) mantida na temperatura entre 90 a 95 °C, sob agitação rigorosa, por 48 horas. Após 24 horas de reação, o pH foi novamente medido (pH=8,0).

Após o tempo de reação, a suspensão resultante foi centrifugada e o sólido obtido lavado com água desionizada por três vezes. O sólido resultante foi seco a 65 °C em estufa, durante 72 horas. A massa obtida de **HDL** de Zn/Al foi de 6,5789 g, rendimento de 65,79% (m/m).

3.3.7. Síntese do hidróxi nitrato de zinco (HNZ)

A obtenção do sólido **HNZ** foi feita por meio da metodologia de precipitação com adição de base [47].

Uma solução aquosa de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ($0,33 \text{ mol L}^{-1}$), foi preparada e 100 mL transferida para um erlenmeyer de 250 mL, mantendo-se a solução sob agitação magnética a 50 °C.

Adicionou-se lentamente gota a gota 2 mL de solução concentrada de amônia aquosa (28%) à solução do sal, até que o pH fosse mantido e estabilizado em 8. O tempo total de reação foi de 1 hora. A suspensão obtida foi filtrada com papel filtro e o sólido branco obtido lavado várias vezes com água desionizada. O sólido foi seco no próprio papel filtro a temperatura ambiente, na capela, durante 48 horas. Ao final do processo, obteve-se 492,3 mg do sólido, rendimento de 49,23% (m/m).

3.3.8. Síntese da porfirina neutra [5,10,15,20-tetrakis(2,6-difluorfenilporfirina)] [$\text{H}_2(\text{TDFPP})$] (P1)

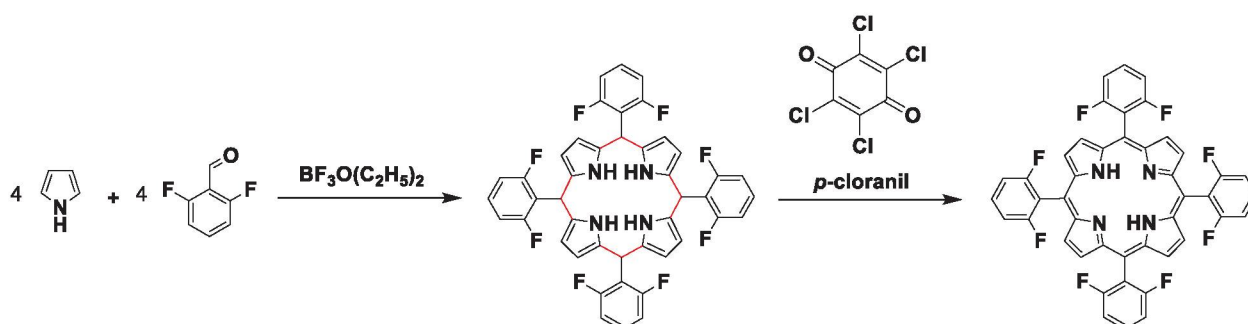


Figura 18: Equação da reação de síntese da porfirina **P1**.

A metodologia empregada para síntese da porfirina base livre **P1**, **Figura 18**, foi baseada no trabalho de Lindsey e colaboradores [101].

Em um balão de 2 L foi adicionado 900 mL de clorofórmio previamente destilado. Sob agitação magnética, borbulhou-se argônio por 20 min. e então, foi adicionado 1,498 g de 2,6-difluorbenzaldeído ($1,054 \times 10^{-2}$ mol). Em seguida, adicionou-se 0,7315 mL ($1,054 \times 10^{-2}$ mol) de pirrol previamente destilado a pressão reduzida. O sistema foi mantido sob agitação magnética por 10 min. e ausência de luz. Após isso, foi adicionado 0,6 mL ($4,86 \times 10^{-3}$ mol) de eterato de trifluoreto de boro ($\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$). A reação foi mantida a temperatura ambiente, agitação magnética e sob atmosfera de argônio por cerca de 22 horas. Após esse período, foi adicionado 1,5817 g ($6,4308 \times 10^{-3}$ mol) de *p*-cloroanil (2,3,5,6-tetracloro-1,4-benzoquinona), sendo o sistema mantido sob as mesmas condições. Após a adição desse reagente, o progresso da reação foi acompanhado por registros periódicos de espectros de UVVIS. Após 1 hora de reação um primeiro espectro mostrou uma banda em 294 nm, referente a formação de macrociclo de porfirinogênio [101]. Após 36 horas de reação, um novo espectro de UVVIS em concentração conhecida (v/v) foi realizado, sendo observado a necessidade da adição de mais reagente *p*-cloroanil [101]. Sendo assim, foi adicionado mais 0,3954 g ($1,608 \times 10^{-3}$ mol) do reagente *p*-cloroanil, e o progresso da reação foi novamente monitorado por UVVIS, sendo observado o desaparecimento da banda em 294 nm indicando que a reação terminou.

A solução/suspensão de reação (de aspecto escuro e cor indefinida) foi seca por rotaevaporação e o sólido resultante foi dissolvido em mistura metanol/clorofórmio (5/1) para provocar a recristalização do composto. Depois de 24 horas, o sólido recristalizado obtido foi filtrado em filtro de placa sinterizada e lavado com metanol até que o eluente não tivesse mais cor. Uma solução do sólido foi preparada em clorofórmio e analisado por UVVIS onde se constatou a presença de impurezas no material. sendo assim todo o sólido foi novamente dissolvido em metanol/clorofórmio (5/1) para nova recristalização, sendo a solução de porfirina deixada no freezer por 240 horas. O sólido recristalizado resultante foi filtrado em funil de placa sinterizada e lavado exaustivamente com metanol para remover o máximo de impurezas polares solúveis nesse solvente. Após a lavagem, o sólido resultante foi dissolvido em clorofórmio.

A solução de clorofórmio da porfirina purificada resultante foi seca em rotaevaporador e o sólido resultante foi transferido para um cadinho de porcelana e seco novamente em estufa a 30 °C. Rendimento esperado: 35% [101], sendo obtido 33,44%.

3.3.9. Sulfonação da porfirina base livre neutra [H₂(TDFPP)] (P1) para a obtenção da porfirina tetra-aniônica [H₂(TDFSPP)] (P2)

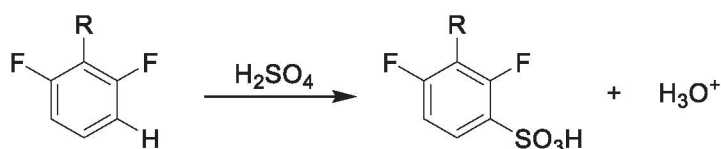


Figura 19: Equação da reação de substituição eletrofílica no anel fenílico presente na porfirina **P1**, aqui representada como R, para obtenção da porfirina tetra-aniônica **P2**.

A sulfonação da porfirina base livre neutra (**P1**) para a obtenção da porfirina tetrassulfonada aniônica [H₂(TDFSPP)] (**Figura 19**), denominada (**P2**), foi realizada de acordo com a metodologia reportada por Turk e Ford [102].

Ao sólido de porfirina base livre [H₂(TDFPP)] (200 mg, 2,6361x10⁻⁴ mol) previamente preparado e contido em balão de colo longo, foi adicionado gota a gota 7,86 mL (0,1474 mol) de ácido sulfúrico concentrado, sob agitação, em banho de silicone estabilizado a 180° C. Foi observado na solução de reação a cor verde, a qual foi mantida sob as mesmas condições por um período de 7 horas. Após esse período, a solução foi lentamente neutralizada com solução aquosa de hidróxido de sódio 2 mol L⁻¹ até pH 7,0. O balão de colo longo foi mantido em banho de gelo durante todo o processo e conforme o decorrer desse processo de neutralização, a solução passou de verde para a cor castanho avermelhada.

Após neutralização, a solução resultante foi seca por rotaevaporação. Uma mistura de 24 mL de metanol e 24 mL de clorofórmio foi adicionada ao sólido para a sua dissolução e posterior recristalização. Após 72 horas observou a formação de sólido na solução e então o sólido cristalizado foi filtrado em filtro de placa sinterizada, sendo o filtrado dissolvido em metanol e seco em rotaevaporador, pesado e encaminhado para análises. Massa obtida de 0,248 g. Sendo obtido o rendimento de 80,34% em relação ao mol de **P1** utilizada e ao mol de **P2** obtida.

3.3.10. Metalação da porfirina neutra base livre [H₂(TDFPP)] (**P1**) com íons manganês III para obtenção da espécie MnP1

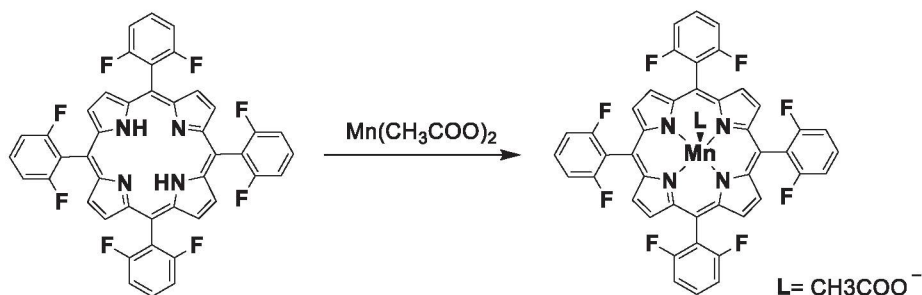


Figura 20: Equação da reação de metalação da porfirina base livre **P1** com íons de manganês III para obtenção da metaloporfirina **MnP1**.

A metalação da porfirina base livre [H₂(TDFPP)] (**P1**) para a obtenção da **MnP1** (**Figura 20**) foi feita de acordo com a metodologia descrita por Rothermund e colaboradores [103].

Em um balão de 125 mL, foram adicionados 15 mL de ácido acético que foi aquecido até 118 °C e mantido sob atmosfera de gás argônio. Ao ácido acético quente foi adicionado o sal de acetato de manganês (II) tetra hidratado ($2,636 \times 10^{-4}$ mol; 0,06461 g) seguido da adição de solução da porfirina base livre ($1,3518 \times 10^{-4}$ mol; 0,100 g, dissolvida em 1 mL de clorofórmio e 5 mL de ácido acético) (excesso de 2:1 de sal em relação ao ligante), sendo a reação mantida sob agitação magnética, refluxo e atmosfera inerte.

O progresso da reação de metalação foi monitorado pelo registro de espectros de UVVIS da solução de reação periodicamente.

Após 3 horas de reação, verificou-se, por meio do espectro UVVIS, que a maior porção de porfirina estava metalada, visto que se observou a diminuição da banda Soret da base livre em 414 nm além das bandas Q com a concomitante formação de uma banda em 469 nm, referente a banda Soret da porfirina metalada com íons de Mn(III) [40]. O processo da reação de metalação foi acompanhado também por cromatografia de camada delgada (CCD), utilizando-se clorofórmio como eluente, para verificar a presença de porfirina base livre no meio de reação, a qual se evidenciada pela sua fluorescência sob luz ultravioleta (comprimento de

onda de 300 nm). Após 3 horas de reação adicionou-se mais 0,0323 g do sal do metal, sendo a reação mantida por mais 14 horas nas condições experimentais.

Após esse tempo, foi realizado outro espectro na região do UVVIS, para acompanhar o progresso da reação por meio do monitoramento da intensidade da banda Soret da porfirina base livre *versus* porfirina metalada. Constatada a ausência de características da porfirina base livre, a reação foi interrompida e o solvente eliminado em rotaevaporador.

O sólido resultante foi purificado em coluna cromatográfica de sílica de 21 cm de altura e 2 cm de diâmetro, utilizando diclorometano como eluente, para remoção da porfirina base livre. Após isso, utilizou-se uma mistura metanol/ácido acético (10:1), para a extração da porfirina metalada. Foi observado, por CCD, que a fração contendo a porfirina metalada ainda continha traços do sal de manganês. A fração foi então seca em rotaevaporador sendo o sólido resultante levado a estufa a 110 °C por 24 horas. Para melhor purificar a porfirina metalada, o sólido foi solubilizado em diclorometano e lavado por quatro vezes com água desionizada em funil de extração. A completa purificação foi confirmada por CCD eluída em diclorometano. A porfirina metalada foi então seca em estufa e sua massa determinada (0,091 g), rendimento de 77,31 % (m/m).

3.3.11. Metalação da porfirina base livre tetra-aniônica [H₂(TDFSPP)] (P2) com íons manganês III para obtenção da espécie MnP2

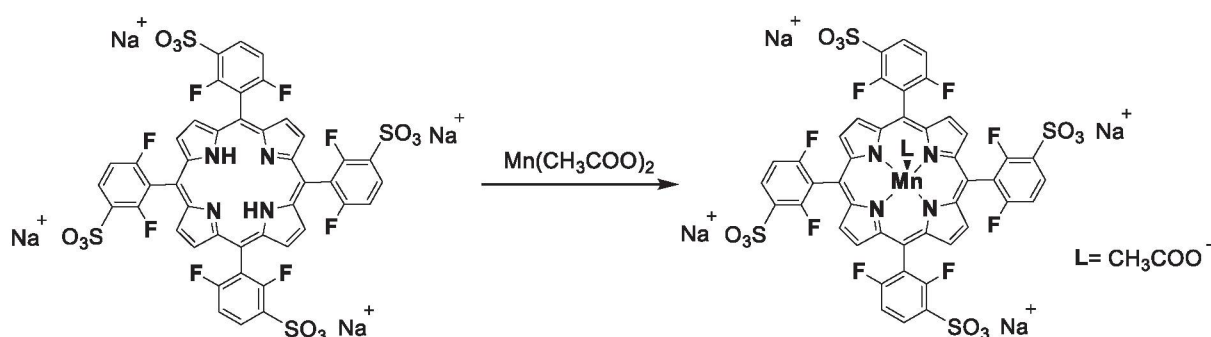


Figura 21: Equação da reação de metalação da porfirina base livre **P2** com íons de manganês III para obtenção da metaloporfirina **MnP2**.

A metalação da porfirina tetrassulfonada [H₂(TDFSPP)] (**P2**) para a obtenção da **MnP2** (**Figura 21**) seguiu também a metodologia de Rothermund [103]. Em um

balão de 125 mL, de três bocas, foi adicionado 14 mL de ácido acético que foi aquecido até a temperatura de ebulição, sendo mantido sob refluxo e atmosfera de gás argônio. Por conseguinte, adicionou-se $4,028 \times 10^{-5}$ mol da porfirina base livre (47 mg), dissolvida em 1 mL de ácido acético e $2,317 \times 10^{-4}$ mol de acetato de manganês(II) tetra hidratado, 40,10 mg, obedecendo a proporção em quantidade de matéria 1:6 porfirina/sal de manganês, a reação foi mantida sob condições de refluxo, atmosfera inerte e agitação magnética, sendo o progresso da reação de metalação foi monitorado pelo registro de espectros de UVVIS da solução de reação periodicamente. Após 1 hora de reação, sob atmosfera de argônio, foi realizado um espectro eletrônico na região do UVVIS, que exibiu uma banda Soret no comprimento de onda esperado para a $[\text{Mn}(\text{TDSFPP})]$, entretanto com a presença também de uma banda na região da banda Soret da porfirina base livre. Depois de mais 2 e 3 horas de reação, realizou-se outros dois espectros, no qual o terceiro exibiu o mesmo resultado que o segundo: ausência da banda Soret referente a porfirina base livre, indicando a possível completa metalação do ligante. Ainda, para confirmar o processo de metalação, executou-se uma análise de CDD, utilizando metanol/clorofórmio (3:7 v/v) como eluente, verificando-se a ausência de qualquer fluorescência que pusesse ser associada a presença de porfirina base livre, sendo confirmado o processo de metalação também por essa análise.

A solução de reação foi transferida para um balão de uma boca de 500 mL, no qual o solvente foi removido no rotaevaporador. A partir de uma coluna cromatográfica contendo como fase estacionária Sephadex, 18 cm de altura e 2 cm de diâmetro, 1 g, iniciou-se o processo de purificação, utilizando água desionizada como fase móvel. Desta forma, após purificação do sólido em coluna com Sephadex, a solução resultante foi seca por evaporação do eluente. O sólido foi lavado com THF em, sendo e filtrado em funil de placa sinterizada a fim de remover o excesso de sal presente, até que o solvente não apresentasse cor amarela. Após a lavagem, o sólido foi solubilizado em metanol, sendo o solvente removido no rotaevaporador. Utilizando a mistura de eluentes metanol/clorofórmio (3:7 v/v), foi realizada outra filtração para extração de base livre, realizou-se outra CDD para confirmar a ausência de fluorescência da base-livre. A $[\text{Mn}(\text{TDSFPP})]$ foi seca a 110 °C em estufa por 24 horas. Rendimento: 70,72% (36,43 mg).

3.3.12. Determinação da absorvidade molar (ϵ) das metaloporfirinas [Mn(TDFPP)] (MnP1) e [Mn(TDFSPP)] (MnP2)

Preparou-se duas soluções quantitativas de cada metaloporfirinas em clorofórmio (**MnP1**) e metanol (**MnP2**) em balões de 10 mL previamente calibrados. Estas soluções foram diluídas a concentrações conhecidas, utilizando-se clorofórmio para a **MnP1** e metanol para a **MnP2**, em uma célula espectrofotométrica de quartzo (barriguda) com caminho óptico de 1,0 cm e analisadas. A partir dos espectros obtidos para cada diluição, calculou-se, com base nas absorbâncias e da lei de Lambert-Beer ($A = \epsilon \cdot b \cdot c$), os valores de absorvidades molares dos compostos em determinados comprimentos de onda e condições de solvente. O experimento foi realizado em duplicata para cada **MP**, sendo analisadas em 12 concentrações diferentes.

3.3.13. Imobilização da metaloporfirina neutra [Mn(TDFPP)] (MnP1) na sílica mesoporosa SBAF previamente funcionalizada para obtenção do sólido SBAFMnP1

O procedimento de imobilização da metaloporfirina **MnP1** na sílica funcionalizada foi realizado baseado no reportado na literatura [51,54].

A sílica previamente funcionalizada (103,7 mg), previamente ativada na estufa a 120 °C por 24 horas, foi suspensa em 20 mL de clorofórmio em um erlenmeyer de 100 mL. Solubilizou-se a metaloporfirina (1,16 mg) em 10 mL do mesmo solvente em um bquer de 10 mL. Adicionou-se a solução contendo a metaloporfirina ao Erlenmeyer com a suspensão de sílica e a reação foi mantida por 6 horas sob agitação magnética e 25 °C. Após esse tempo, centrifugou-se a suspensão e lavou-se o sólido resultante da reação com clorofórmio até que não houvesse a presença de cor no sobrenadante. O sobrenadante da reação resultante dos procedimentos de lavagem foi recolhido em um balão de 100 mL que foi avolumado com clorofórmio para se determinar a quantidade de **MnP1** que não foi imobilizada no suporte e saiu nos processos de lavagem. O sólido resultante foi nomeado **SBAFMnP1** e apresentou valor de *loading* (quantidade de matéria de porfirina por massa (g) do sólido suporte) de $1,34 \times 10^{-5}$ mol de **MnP1** g⁻¹.

3.3.14. Imobilização da metaloporfirina [Mn(TDFPP)] (MnP1) na sílica mesoporosa HMS funcionalizada para obtenção do sólido HMSFMnP1

Repetiu-se o mesmo procedimento adotado para a imobilização da **MnP1** na sílica **SBAF** (item 3.3.13), para a imobilização da **MnP1** na sílica mesoporosa **HMSF** (massa de **MnP1** de 0,96 mg e 100,2 mg de **HMSF** previamente ativada em estufa a 120 °C por 24 horas). O sólido obtido recebeu o nome de **HMSFMnP1** e apresentou *loading* de $1,2116 \times 10^{-5}$ mol de **MnP1** g⁻¹.

3.3.15. Imobilização da metaloporfirina tetra-aniônica [Mn(TDSFPP)] (MnP2) na sílica mesoporosa SBAF previamente funcionalizada para obtenção do sólido SBAFMnP2

Uma massa de 302,3 mg de **SBAF** (previamente ativada a 120 °C, 24 horas) foi dispersa em 20 mL de metanol em um erlenmeyer de 100 mL. Solubilizou-se 3,07 mg da **MnP2** em 10 mL metanol em um béquer de 10 mL. Todo o volume do béquer foi transferido para o erlenmeyer contendo a dispersão de sílica. A reação de imobilização permaneceu por 6 horas, a 25 °C e agitação magnética. Após esse tempo, a suspensão foi centrifugada e o sólido resultante lavado com metanol até que não se observasse cor. Todo o sobrenadante da reação e os solventes resultantes do processo de lavagem foram recolhidos em um balão de 100 mL, o qual teve seu volume completado com metanol. A solução foi analisada por UVVIS para se determinar a quantidade de **MnP2** que não foi imobilizada no sólido. O sólido foi nomeado de **SBAFMnP2** e apresentou um valor de *loading* de $2,8966 \times 10^{-5}$ mol de **MnP2** g⁻¹.

3.3.16. Imobilização da metaloporfirina tetra-aniônica [Mn(TDSFPP)] (MnP2) na sílica mesoporosa HMS funcionalizada para obtenção do sólido HMSFMnP2

De forma semelhante ao procedimento adotado para a imobilização da **MnP2** na sílica **SBAF**, procedeu-se com a imobilização da **MnP2** na sílica mesoporosa **HMSF**. Utilizou-se 2,97 mg da **MnP2** e 303,1 mg da sílica **HMSF** (previamente ativada a 120 °C, 24 horas). O sólido obtido foi nomeado de **HMSFMnP2** apresentou um valor de *loading* de $9,8910 \times 10^{-6}$ mol de **MnP2** g⁻¹.

3.3.17. Imobilização da metaloporfirina tetra-aniônica [Mn(TDSFPP)] (MnP2) no composto lamelar trocador de ânions HDL Zn/Al-CO₃ (2:1) para obtenção do sólido HDLMnP2

Uma massa equivalente a 0,202 g do **HDL** foi transferida a um erlenmeyer de 100 mL ao qual foi adicionado 20 mL de metanol, para a sua dispersão. A quantidade de matéria de $8,9146 \times 10^{-7}$ mol da **MnP2** (1,14 mg) foi adicionada a um béquer de 10 mL e dissolvida com 10 mL de metanol. A solução contendo **MnP2** foi transferida para o erlenmeyer contendo a dispersão de **HDL**, sendo a suspensão mantida sob agitação por 5 horas, sob agitação e temperatura ambiente. A suspensão foi então centrifugada e o sólido resultante foi lavado por 5 vezes com metanol, até que não fosse mais evidenciado a presença de porfirina no solvente. O sobrenadante da reação e o metanol resultante do processo de lavagem foram transferidos para um balão de 100 mL, sendo o volume completado com o mesmo solvente. Registrou-se espectros de UVVIS da solução para se determinar a quantidade de **MnP2** que não foi imobilizada no sólido. O sólido resultante do processo de imobilização foi nomeado de **HDLMnP2** e apresentou valor de *loading* $3,9256 \times 10^{-6}$ mol de **MnP2** g⁻¹.

3.3.18. Imobilização metaloporfirina tetra-aniônica [Fe(TDSFPP)] no composto lamelar HNZ para obtenção do sólido HNZFeP2

Uma massa de 5,1 mg ($4,0601 \times 10^{-6}$ mol) de **FeP2** foi pesada e transferida para um béquer de 10 mL, sendo solubilizada em 5 mL de metanol. 249,3 mg do sólido **HNZ** foi pesado e suspenso em 20 mL de etanol, em um Erlenmeyer de 100 mL. Ao sólido suspenso foi adicionado à solução de **FeP2**. A reação foi mantida sob agitação magnética e temperatura ambiente por 5 horas.

Após esse processo, centrifugou-se a solução e o sólido foi lavado e centrifugado por 5 vezes com metanol. O sobrenadante e o etanol de lavagem foram transferidos para um balão volumétrico de 100 mL, para se determinar a quantidade de **FeP2** que não foi imobilizada. O sólido obtido nomeado como **HNZFeP2**. *Loading* obtido: $1,6286 \times 10^{-5}$ mol de **FeP2** g⁻¹ do sólido.

Um resumo dos sólidos obtidos, a partir da imobilização das espécies metaloporfíricas nos suportes preparados nesse trabalho, são apresentados na **Tabela 2**, bem como a respectiva **MP** imobilizada e os valores de *loading*.

Tabela 2: Sólidos preparados pela imobilização das metaloporfirinas **MnP1** e **MnP2** em diferentes sólidos suportes.

Sólido	Metaloporfirina	Sólido resultante da imobilização	Valor de loading ^a
HDL	[Mn(TDFSPP)] (MnP2)	HDL MnP2	3,9256x10 ⁻⁶
SBA-15 funcionalizada	[Mn(TDFPP)] (MnP1)	SBAFM MnP1	1,3400x10 ⁻⁵
	[Mn(TDFSPP)] (MnP2)	SBAFM MnP2	2,8966x10 ⁻⁵
HMS funcionalizada	[Mn(TDFPP)] (MnP1)	HMSFM MnP1	1,2116x10 ⁻⁵
	[Mn(TDFSPP)] (MnP2)	HMSFM MnP2	9,8910x10 ⁻⁶
HNZ	[Fe(TDFSPP)] (FeP2)	HNZ FeP2	1,6286x10 ⁻⁵

^aloading é a quantidade de matéria de catalisador por grama do sólido suporte.

3.3.19. Preparação de iodosilbenzeno (PhIO)

A síntese do iodosilbenzeno (PhIO) foi realizada pela Dr. Kelly A. D. F. Castro, sendo seguida a metodologia descrita por Saltzman e Sharefkin [104]. Em um erlenmeyer adicionou-se iodobenzeno diacetato (10,0 mmol) e, sobre esse sólido, 17,0 mL de uma solução de hidróxido de sódio, de concentração 3 molL⁻¹. Homogeneizou-se o sistema com um bastão de vidro e logo após isso, a solução foi mantida ao abrigo da luz por mais 45 min. em repouso. Após esse tempo adicionou-se 100 mL de água desionizada, levando a precipitação de um sólido amarelo. Esse sólido foi lavado com seis porções de 30 mL de água, seco à vácuo, e lavado novamente com 4 porções de 20 mL de clorofórmio. Após secagem à vácuo, o iodosilbenzeno foi transferido para um dessecador contendo NaOH sólido por 120 horas. Após este período o PhIO obtido (rendimento de 99,5%) foi armazenado ao abrigo da luz, a -10°C. A pureza do produto foi determinada por titulação iodométrica (98,5% de pureza) [105].

3.4. Processos catalíticos

A investigação da atividade catalítica dos sólidos preparados a partir da imobilização das metaloporfirinas [Mn(TDFPP)] (**MnP1**) e [Mn(TDFSPP)] (**MnP2**) se deu, primeiramente, em duas reações: oxidação do substrato cicloexano aos possíveis produtos cicloexanol e cicloexanona (**Figura 22**) e condensação aldólica da cicloexanona com acetaldeído levando aos possíveis produtos de condensação cruzada e autocondensação (**Figura 23**), investigadas separadamente (reações únicas), para se encontrar as melhores condições para cada etapa. Posteriormente

efetuou-se a tentativa de realização da reação sequencial Tandem assistida. Todas as reações catalíticas descritas a seguir foram analisadas em ao menos duplicata.

3.4.1. Reação única de oxidação do cicloexano



Figura 22: Equação da reação de oxidação do cicloexano na presença do iodosilbenzeno (PhIO) e catalisador.

Inicialmente, os sólidos foram estudados como catalisadores na oxidação do substrato cicloexano em reações em meio heterogêneo com solvente acetonitrila (**Figura 22**). Utilizou-se como substrato o cicloexano e como doador de oxigênio o iodosilbenzeno (PhIO). Utilizou-se a seguinte proporção catalisador/PhIO/substrato em quantidade de matéria de 1:50:1000. Procedeu-se, inicialmente, em duas temperaturas distintas: a 25 °C e a 40 °C utilizando o sólido **HDL MnP2**, na ausência de luz, em atmosfera de argônio, com tempo de reação de uma hora. Posteriormente todos os demais sólidos preparados (**Tabela 2**) foram também investigados como catalisadores em procedimento semelhante.

Como exemplo de procedimento da reação de oxidação do cicloexano temos o seguinte. O sólido catalítico **HDL MnP2** (23,6 mg, $9,2561 \times 10^{-8}$ mol de **MnP2**) e o oxidante (PhIO) (1,02 mg, $4,628 \times 10^{-6}$ mol) foram adicionadas em um frasco de 2 mL com tampa rosqueada e septo de teflon/silicone (*vial-Wheaton*) e uma barra magnética. O frasco foi desaerado com argônio por 10 minutos para eliminação do oxigênio. O substrato (10 µL) e o solvente (300 µL) previamente desaerados por 10 minutos, foram adicionados ao frasco de reação. A reação procedeu a 25 °C sendo mantida por meio de chapa de aquecimento e acompanhada por termômetro, agitação magnética a 300 RPM, na ausência de luz, em atmosfera inerte, no vial Wheaton âmbar, por 1 hora. Ao término do tempo de reação, a reação foi inibida pela adição de um volume conhecido de solução de sulfito de sódio saturada em acetonitrila. Na sequência, metanol foi adicionado ao meio de reação para a total homogeneização dos reagentes e produtos da reação. A solução de reação foi separada do sólido catalisador por centrifugação e transferida para um balão

volumétrico de 2,0 mL. O sólido catalítico foi lavado várias vezes com acetonitrila e as soluções de lavagem foram também transferidas para o mesmo balão de 2 mL que foi completado com o solvente acetonitrila. Retirou-se uma alíquota de 100 μL da reação e a essa alíquota adicionou-se um volume conhecido da solução de padrão interno *n*-octanol em acetonitrila, com concentração $1,0158 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. A solução foi analisada por cromatografia a gás a fim de se identificar e quantificar os produtos da reação.

3.4.2. Reação única de condensação aldólica da cicloexanona e acetaldeído

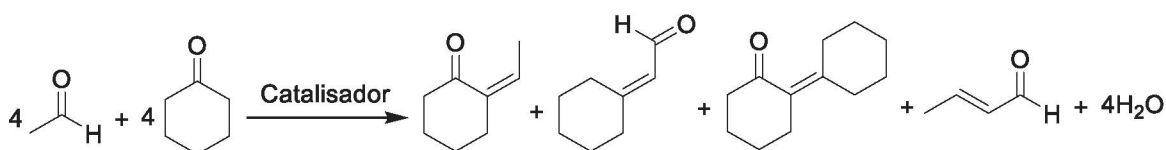


Figura 23: Equação da reação de condensação aldólica entre a cicloexanona e acetaldeído mediada por um catalisador.

Os sólidos preparados (**Tabela 2**) também foram investigados como catalisadores de fase heterogênea na reação única de condensação aldólica de cicloexanona e de acetaldeído (**Figura 23**) (e também na ausência de catalisador - controle), de acordo com a proporção molar 1:10000:20000 (catalisador/cicloexanona/acetaldeído) [106].

Em um frasco adequado a reação de 2 mL com tampa rosqueada e septo de teflon/silicone (*vial-Wheaton*), adicionou-se 5,68 mg ($9,2561 \times 10^{-8} \text{ mol}$) do sólido **HNZFeP2** catalisador equivalente a proporção adotada e uma barra magnética. O sólido foi desaerado por 10 min. com argônio. Após isso, os demais reagentes, cicloexanona (100 μL) e acetaldeído (110 μL), foram adicionados, sendo a cetona adicionada primeiro, seguido da adição do acetaldeído, previamente desaerados. Após adição dos reagentes, colocou-se o frasco de reação em um banho termostaticado com a 25 ou 55 $^{\circ}\text{C}$ e agitação de 300 RPM, por 8 horas.

O frasco de reação foi centrifugado ao término das 8 horas, sendo retirada uma alíquota de 50 μL do sobrenadante da reação que foi adicionada a outro frasco de reação semelhante, contendo 1,450 mL de diclorometano, para posterior análise em CG-MS.

3.4.3. Tentativa de realização de reação sequencial Tandem assistida contemplando a oxidação do cicloexano e na sequência a condensação da cicloexanona resultante na presença de acetaldeído

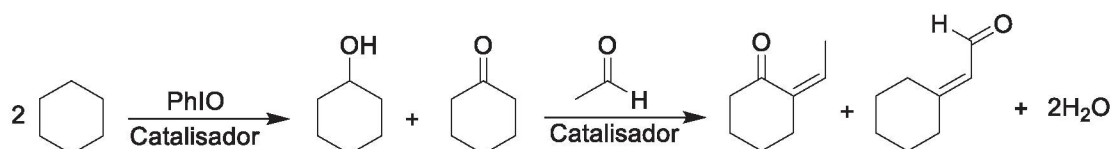


Figura 24: equação da reação sequencial Tandem assistida compreendendo a oxidação do cicloexano seguida da condensação aldólica entre cicloexanona e acetaldeído pela adição desse último.

Com base nas reações únicas realizadas para cada etapa de reação, se propôs condições para realizar as reações sequenciais empregando os sólidos preparados em condição *one-pot* nas proporções molares 1:50:1000:2000 (catalisador/oxidante/cicloexano/acetaldeído).

Como exemplo, em um frasco de reação de 2 mL com tampa rosqueada e septo de teflon/silicone, adicionou-se 23,6 mg ($9,2561 \times 10^{-8}$ mol) do sólido **HDL MnP2**, 1,02 mg ($4,628 \times 10^{-6}$ mol) de PhIO e a barra magnética, sendo o frasco desaerado com argônio, por 10 min., para eliminação do oxigênio. Na sequência, adicionou-se o substrato de cicloexano (10 µL) e o solvente diclorometano (300 µL), previamente desaerados. O frasco foi mantido em temperatura ambiente, a 25 °C, na ausência da luz, agitação magnética (300 RPM), por 1 hora. Com o término desse tempo, a reação foi inibida pela adição de um volume conhecido de uma solução saturada de sulfito de sódio em diclorometano. Na sequência, adicionou-se 10,3 µL de acetaldeído, previamente desaerado, ao frasco de reação, sendo esse transferido para um banho termostaticado a 55 °C, agitação magnética, permanecendo sob essas condições por 8 horas. Ao final do tempo de reação, a suspensão de reação foi centrifugada, sendo retirada uma alíquota de 50 µL do sobrenadante da reação e transferida para um outro frasco, idêntico ao utilizado na reação, contendo 1,450 mL de diclorometano, para análise no CG-MS.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização dos sólidos suportes preparados

Os sólidos sintetizados nesse trabalho foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX) realizados em diferentes ângulos (baixo e alto ângulos) para as sílicas mesoporosas **SBA-15** e **HMS** sendo apresentados na (**Figura 25**). Para os sólidos lamelares **HDL** e **HSL** foram realizadas análises em ângulo normal, **Figuras 26 e 27**, respectivamente.

A caracterização da sílica mesoporosa **SBA-15** por difratometria de raios X em baixo ângulo apresenta picos de difração típicos em $0,95^\circ$, $1,64^\circ$ e $1,89^\circ$ (em valores de 2θ), referentes aos planos de difração (100), (110) e (200), respectivamente, **Figura 25A**, linha vermelha [53].

A sílica mesoporosa **HMS** apresenta um intenso pico de difração em valores de 2θ de $2,94^\circ$, típico para esse sólido, referente ao plano (100), presente em estruturas hexagonal e ordenadas, **Figura 25A**, linha preta [52].

Como os sólidos de sílicas mesoporosas **SBA-15** e **HMS** não são sólidos cristalinos e sim sólidos amorfos os picos de difração observados em baixo ângulo nos difratogramas de raios X (**Figura 25A**) refletem o arranjo periódico dos poros, cuja distância entre si é maior que entre átomos, sendo possíveis de serem observados em regiões de baixo ângulo nos respectivos DRX [74]. Além disso, ambos os sólidos apresentam um halo característico de estrutura amorfa na região de alto ângulo de valores de 2θ de 20 a 30° , típico do sólido amorfo de sílica (**Figura 25B**).

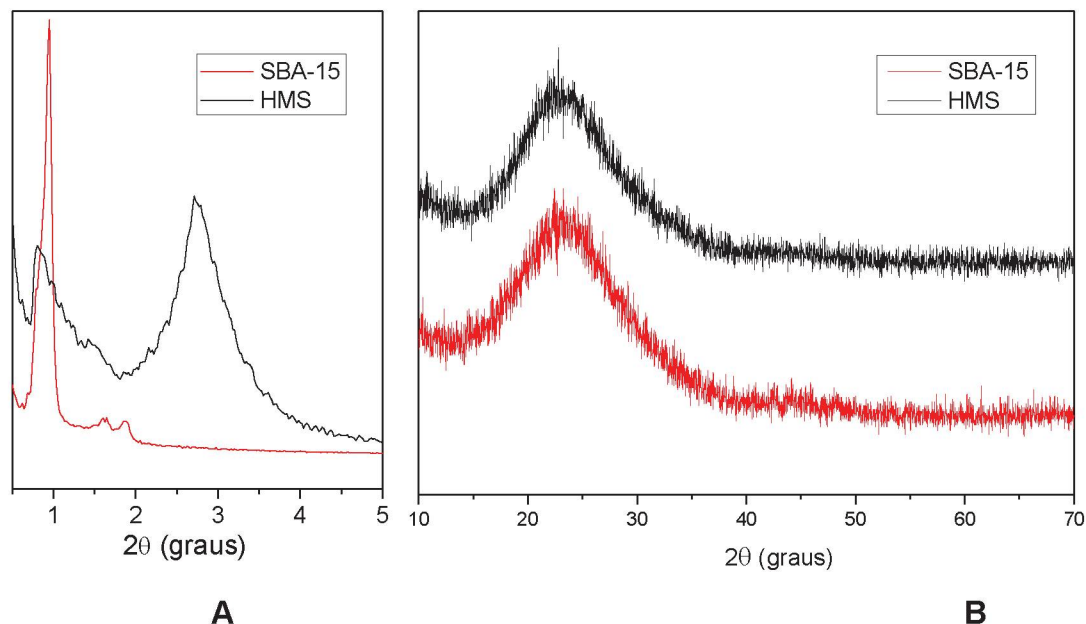


Figura 25: Difrátogramas de raios X dos sólidos de sílica mesoporosa **SBA-15** (linha vermelha) e sílica mesoporosa **HMS** (linha preta): A) regiões de baixo ângulo e de B) alto ângulo.

A técnica de difratometria de raios X é muito útil para a caracterização de materiais lamelares; sendo possível obter informações de sua cristalinidade, empilhamento lamelar, evidências de íons intercalados, dentre outras [15].

A **Figura 26** mostra o DRX do sólido de **HDL Zn/Al** preparado nesse trabalho na proporção em quantidade de matéria de 2:1, o qual exibe os picos típicos apresentados por essa família de compostos [49,100].

O difratograma de raios X (**Figura 26**) exibe picos que corroboram a estrutura lamelar de um sólido de alta cristalinidade, por meio dos picos de difração estreitos e intensos para os planos cristalinos (003) e (006), bem como os demais (012), (015) e (018).

Os picos de difração no plano, observados na região de 60 a 62,5 graus em valores de 2θ , referentes aos planos (110) e (113), sugerem um bom e ordenado arranjo dos íons metálicos nas lamelas do **HDL** preparado [41,100,107].

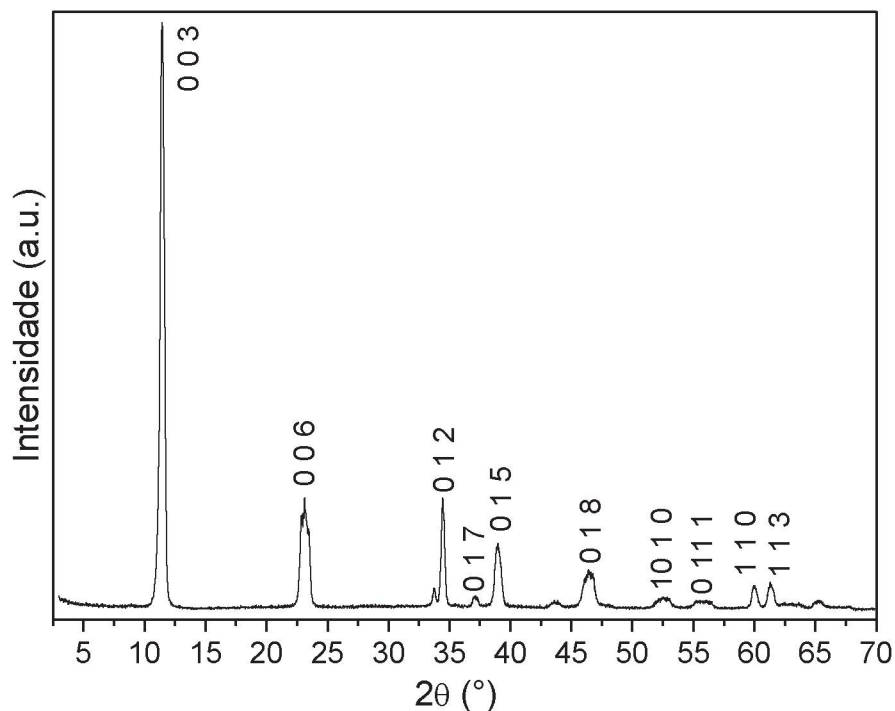


Figura 26: Difratoograma de raios X do sólido de **HDL** Zn/Al preparado nesse trabalho.

Por meio da equação de Bragg (**Equação 1**) e dos resultados obtidos pela análise de difratometria de raios X, é possível calcular o espaçamento basal que os sólidos analisados apresentam e obter informações referentes à espécie intercalante nos compostos lamelares [100].

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

Equação 1

onde: n = ordem de reflexão do pico, d = espaçamento interplanar θ = ângulo de difração e λ = comprimento de onda do raio X.

O valor calculado do espaçamento basal (**Tabela 3**) de 7,71 Å (utilizando o pico hkl indexado (003) para o cálculo) para o composto sugere que o ânion carbonato foi intercalado no composto lamelar preparado [41,100,108], sendo essa distância observada compatível com o tamanho desse ânion. Esse resultado já era esperado já que apenas em condições de controle absoluto da atmosfera de reação pode-se controlar a ausência dessa espécie em reação em meio aquoso e presença de ar [48].

Além da distância basal, outras informações também podem ser obtidas da análise de DRX do composto lamelar como, por exemplo, os parâmetros cristalográficos **a** que corresponde à distância entre os átomos metálicos presentes na lamela; determinado a partir do primeiro pico duplo (110) e (113), na região de 60° (2θ) (**Equação 2**) [41,100,109].

$$a = d_{(110)} \sqrt{3}$$

Equação 2

Os valores calculados de distância basal e parâmetros **a** são apresentados na **Tabela 3**.

Tabela 3: Parâmetros cristalográficos calculados para o sólido de **HDL**.

Sólido	Espaçamento Basal (Å)	a (Å)
Zn/Al-CO ₃	7,71	2,67

O valor obtido para o espaçamento basal está coerente com o reportado na literatura para o tipo de hidróxido duplo lamelar intercalado com carbonato preparado nesse trabalho (Zn/Al -CO₃ 2:1) [41,100]. O valor obtido para o parâmetro **a**, 2,67 Å é coerente com o esperado para a razão 2:1 (M²⁺/M³⁺) empregada na síntese do sólido lamelar [110].

O difratograma de raios X para o composto lamelar hidroxinitrato de zinco (**HNZ**) é exibido na **Figura 27**. O pico mais intenso, na região de 2θ = 9,01°, é referente ao plano de difração (200). Ademais, estão presentes outros picos característicos do **HNZ**, em 2θ = 18,4, 34,6, 35,4, 46,8 e 47,4°, que são atribuídos aos planos de difração (400), (221), (710), (10 0 0) e (-712), respectivamente, indicando que o material foi sintetizado adequadamente [58,111,112].

Além disso, como reportado por Machado e colaboradores [50], as setas em vermelho, na **Figura 27**, exibem picos referentes a pequena contaminação com óxido de zinco.

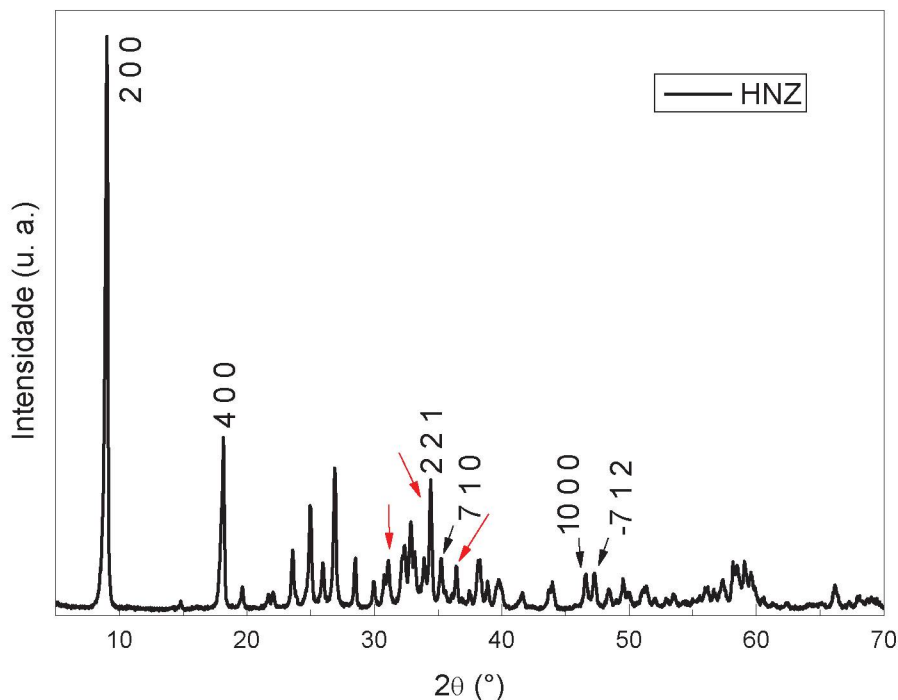


Figura 27: Difratoograma de raios X do sólido **HNZ** preparado nesse trabalho.

Utilizando a Equação 1, pôde-se calcular a distância basal para o sólido lamelar **HSL** obtido, baseado no pico indexado (200) em valores de hkl. O valor esperado para a distância basal era de 9,80 Å, e é característico da presença o contra ânion nitrato hidratado intercalado no domínio interlamelar [50]. Foi obtido o valor de 9,81 Å, estando, portanto, coerente com o reportado pela literatura [58,111,112].

Os sólidos de sílica preparados foram analisados por medidas de adsorção de N_2 , para suas análises texturais e obtenção de informações referentes à área superficial específica, volume de poro e diâmetro médio de poro, a partir de isotermas de adsorção de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [113].

A **Figura 28** mostra as isotermas de adsorção de nitrogênio para as sílicas mesoporosas **SBA-15** e **HMS**. De acordo com a classificação da IUPAC [114], essas apresentam perfil do tipo IV, usualmente atribuído à classe de materiais mesoporosos [53,115-117]. A pronunciada histerese observada para a sílica mesoporosa **SBA-15** (**Figura 28A**) é do tipo H1, característico de materiais de poros cilíndricos regulares de 1D. O rápido aumento da curva de volume de gás adsorvido é indicativo de poros estreitos e uniformes [53,115].

Na **Figura 28B**, referente à sílica mesoporosa **HMS**, a isoterma apresenta histerese do tipo H4, atribuído àqueles materiais cujos poros são estreitos e do tipo fenda, apresentando menor uniformidade quando comparado a sílica **SBA-15** [52-54].

Como reportado por Ucoski e colaboradores [54], na região de 0,15 a 0,4 de pressão relativa, **Figura 28 A e B**, não é evidenciado a histerese, o que indica uma grande quantidade de mesoporos.

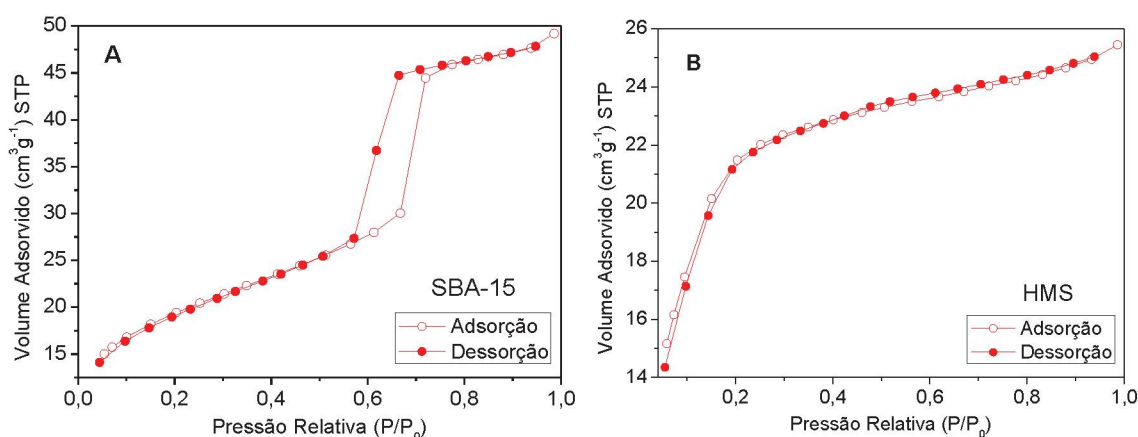


Figura 28: Isotermas de adsorção calculadas pelo método BJH das sílicas mesoporosas A) **SBA-15** e B) **HMS**.

A **Tabela 4** apresenta os resultados das medidas de adsorção de nitrogênio na qual se pode observar altos valores de área superficial para os dois sólidos, relacionadas à alta organização das estruturas hierárquicas de poros formadas, como já era esperado a partir do uso dos agentes direcionadores de poros nas sínteses desses sólidos resultando em materiais mesoporosos.

Tabela 4: Propriedades texturais dos sólidos preparados a partir de matrizes de sílica.

Sólidos	Área superficial específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diâmetro de poro (nm)
SBA-15	877,008	0,824	5,162
HMS	815,420	0,070	3,245

Valores de área superficial específica entre 600 a 1000 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ já foram reportados para sílicas mesoporosas preparadas pelas metodologias empregadas

nesse trabalho [52,53,118]. As áreas resultantes dos materiais preparados em geral se mostram diretamente relacionadas às condições de síntese, resultante da formação do sistema hierárquico de poros causado pelos diferentes surfactantes usados.

Valores semelhantes aos obtidos de área superficial além de volume e diâmetro de poro foram reportados na literatura para as sílicas mesoporosas **SBA-15** [51,53,119,120] e **HMS** preparadas nesses trabalhos coerentes com os relatados na literatura seguindo os métodos de preparação empregados sugerem que os materiais porosos foram obtidos com sucesso [52,54].

A partir dos resultados de difração de raios X (**Figura 25**) e das medidas de adsorção de nitrogênio (**Tabela 4**), foi possível estimar a espessura da parede dos mesoporos de sílica presente nos materiais das sílicas **SBA-15** e **HMS** segundo esquematizado na **Figura 29** (**Tabela 5**).

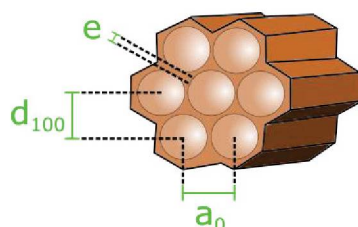


Figura 29: Representação esquemática da estrutura de materiais mesoporosos hexagonais, onde a_0 = parâmetro de célula unitária hexagonal; d_{100} = espaçamento interplanar e e = espessura da camada de sílica da **SBA-15**, adaptado da referência 51.

Tabela 5: Dados cristalográficos calculados para os sólidos de sílica preparados nesse trabalho

Sólido	a_0 (nm)	d_{100} (nm)	d_p (nm)	e (nm)
SBA-15	10,73	9,30	5,16	5,58
HMS	3,74	3,24	1,85	1,89

a_0 = parâmetro de célula unitária hexagonal; d_{100} = espaçamento interplanar; d_p = diâmetro de poro por BJH e e = espessura da camada de sílica.

As espessuras de camada de sílica calculadas para as sílicas mesoporosas **SBA-15** e **HMS** estão em concordância com o reportado pela literatura [51-54].

A maior espessura da camada da sílica encontrada para o sólido **SBA-15** sugere que esse material deve apresentar maior resistência térmica e mecânica

frente a sílica **HMS**, tornando-o adequado a sua aplicação em reações catalíticas, por exemplo, onde agitações mecânicas e por ultrassom por tempo prolongado podem ser empregadas [119].

O conjunto dos resultados obtidos com as técnicas utilizadas nas análises de caracterização sugerem que os sólidos de sílica mesoporosa **SBA-15** e **HMS** foram preparados.

Os sólidos de sílica foram analisados, também, por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) (**Figuras 30 a 34**).

Na **Figura 30**, é possível observar imagens de MEV da sílica **SBA-15**, a qual apresenta morfologia bastante homogênea e definida, associada a estrutura denominada do tipo vermiforme [53]. Tal morfologia é frequentemente atribuída a metodologia empregada na obtenção desse sólido pelo uso do agente direcionador Pluronic P123, formando micelas cilíndricas [74].

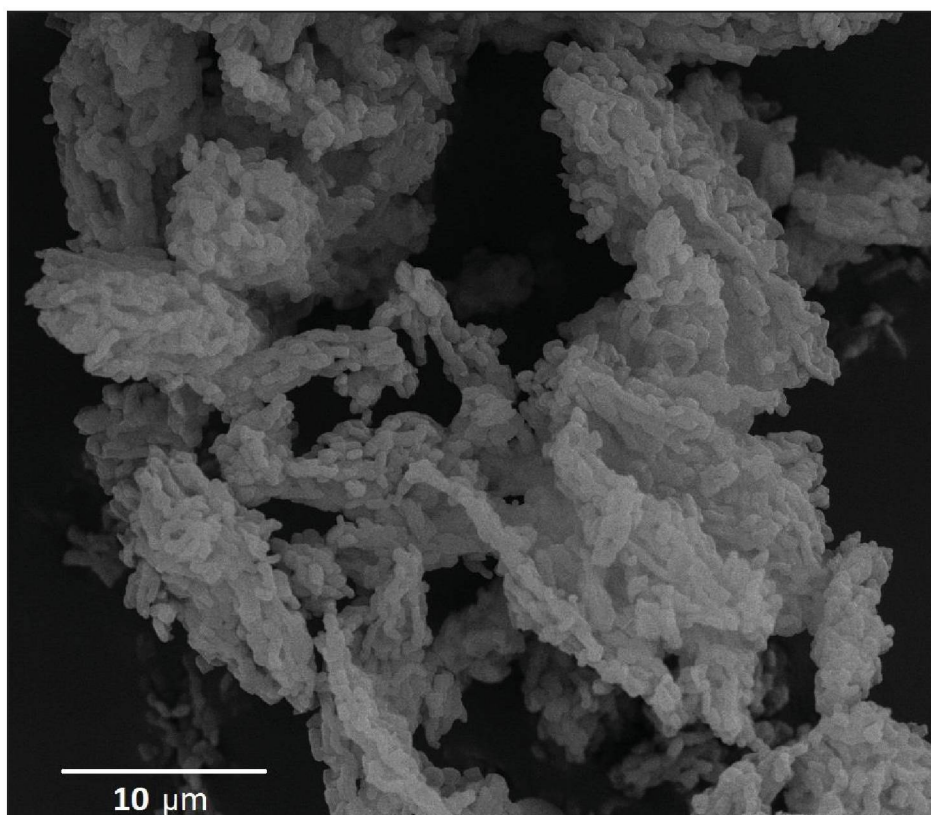


Figura 30: Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do sólido **SBA-15**.

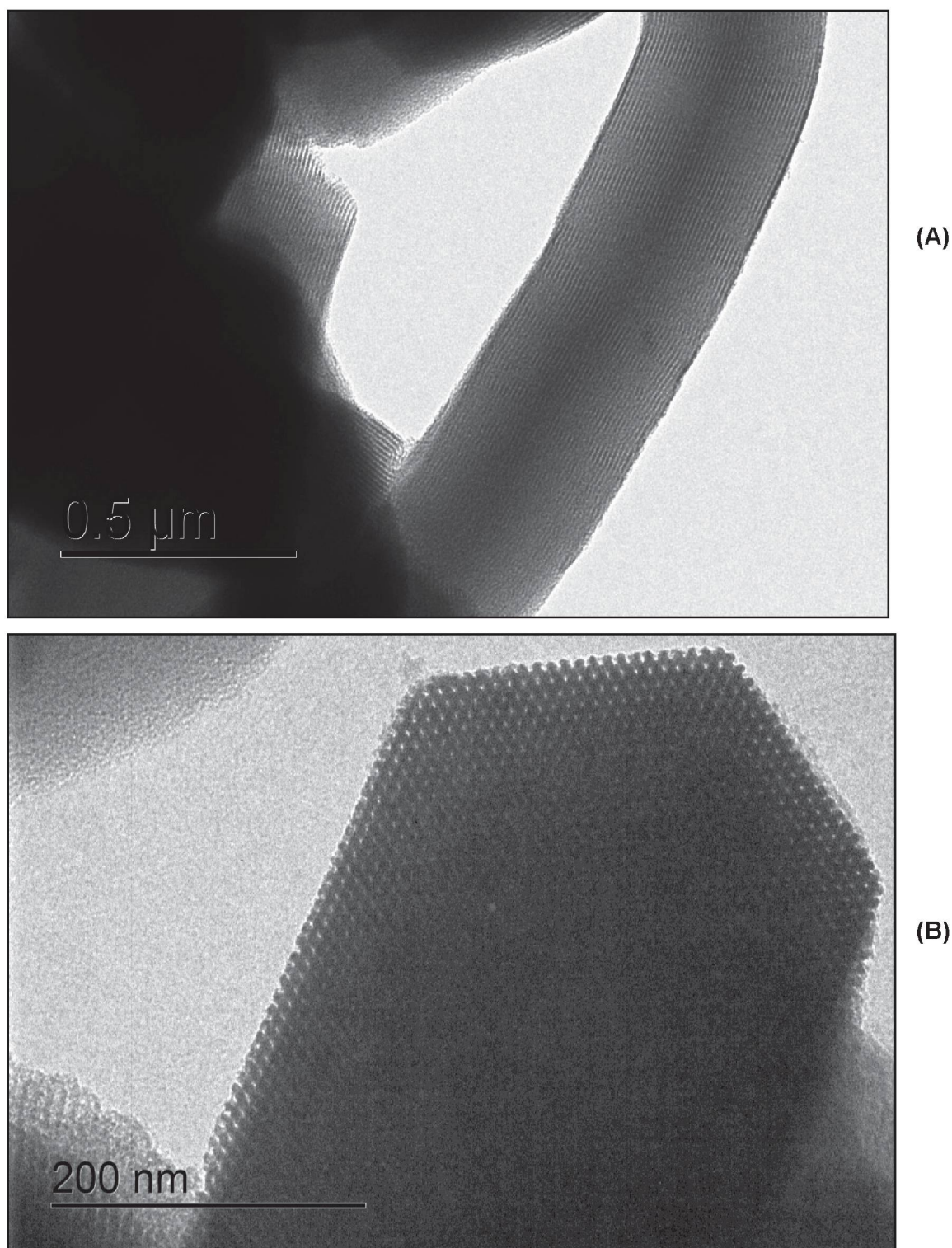


Figura 31: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da sílica **SBA-15**. As imagens A e B se diferem apenas em regiões diferentes de coleta das imagens bem como imagens coletadas em diferentes magnificações.

A **Figura 31** mostra as imagens de MET do sólido de sílica **SBA-15**. Pode-se observar a formação de estruturas ordenadas e regulares, com poros cilíndricos,

como evidenciado na imagem da **Figura 31A**. Além disso, é possível verificar a forma hexagonal típica das partículas desse sólido a partir da imagem da **Figura 31B**. As imagens obtidas para a sílica mesoporosa **SBA-15** preparada estão de acordo com o reportado na literatura, sugerindo também a preparação do composto [51,53,119,121].

As imagens de MEV (**Figura 32**) do sólido de sílica **HMS**, apresentam a formação de estruturas com morfologia esférica. Tais estruturas são esperadas nos sólidos de sílica mesoporosa do tipo **HMS** devido a rota sintética utilizada para a sua obtenção e já reportada por Tanev e colaboradores [52]. A formação de estruturas de morfologia esférica é associada ao tipo de surfactante utilizado, no caso da sílica **HMS**, a dodecilamina (DDA). Sabe-se que a DDA, utilizada como agente direcionador de estrutura porosa, organiza-se no meio de reação de tal modo a formar micelas esféricas, gerando a morfologia esférica observada nas imagens de MEV (**Figura 32**).

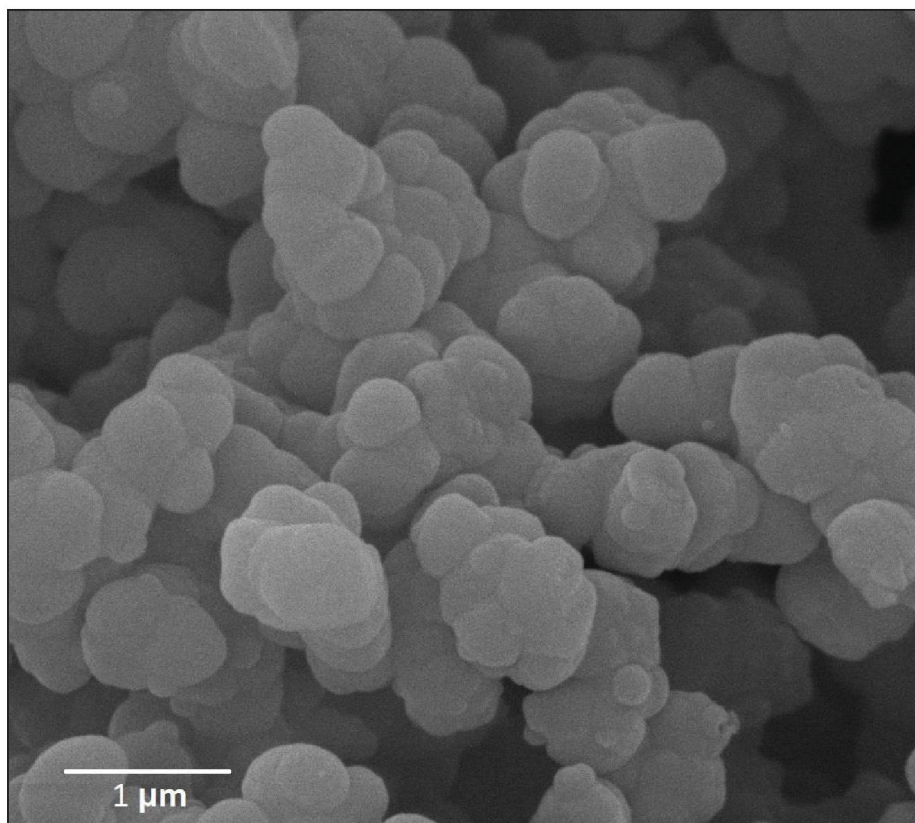
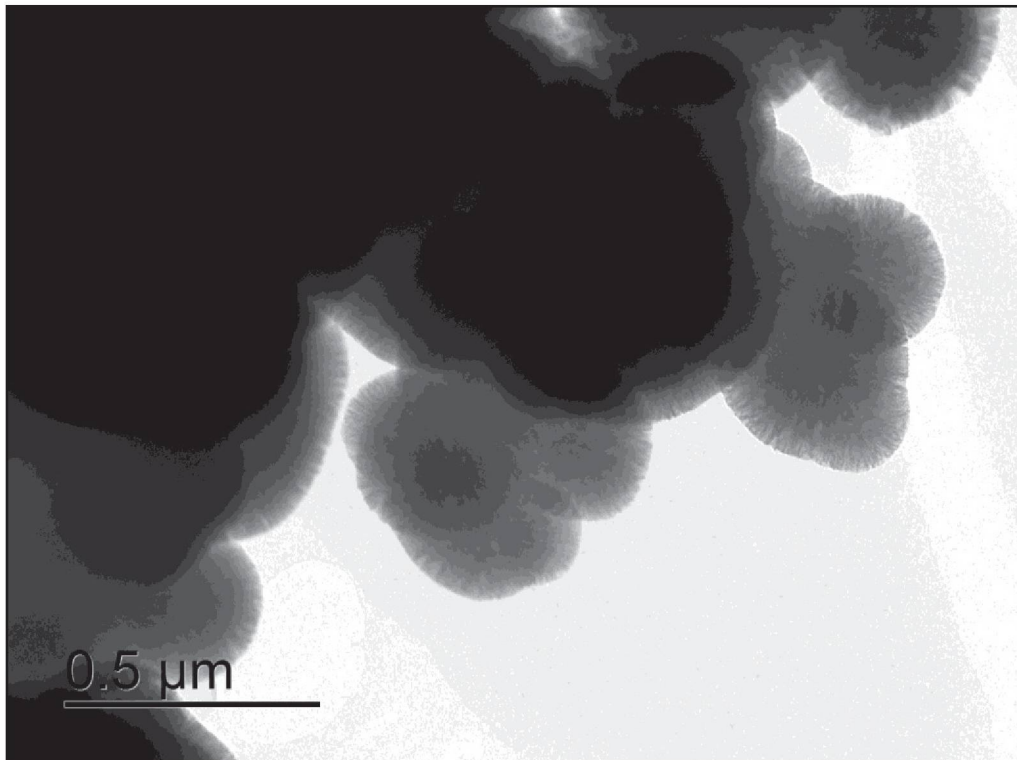
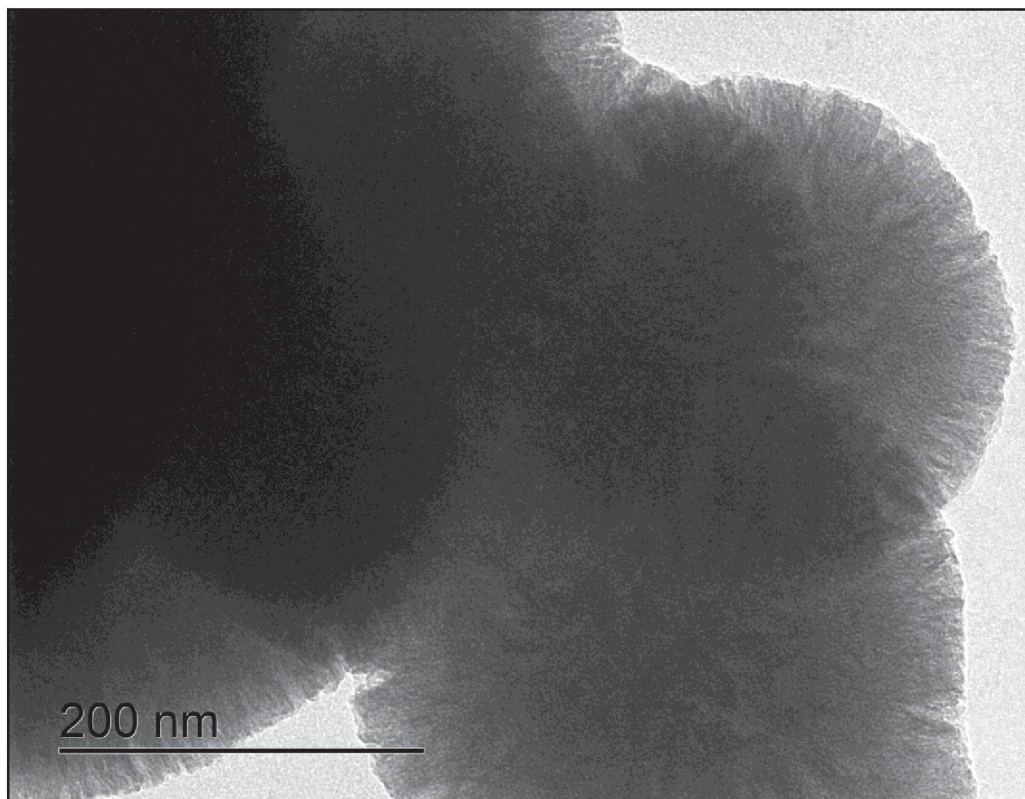


Figura 32: Imagens de MEV da sílica **HMS**.

A **Figura 33** apresenta as imagens, em diferentes regiões (A e B), de MET da sílica **HMS** que exibem estruturas de morfologia de poros parecidas com esponjas, típicas desse material onde é evidente a presença de material poroso semelhante ao que foi reportado por Tanev e colaboradores na preparação desse material [52].



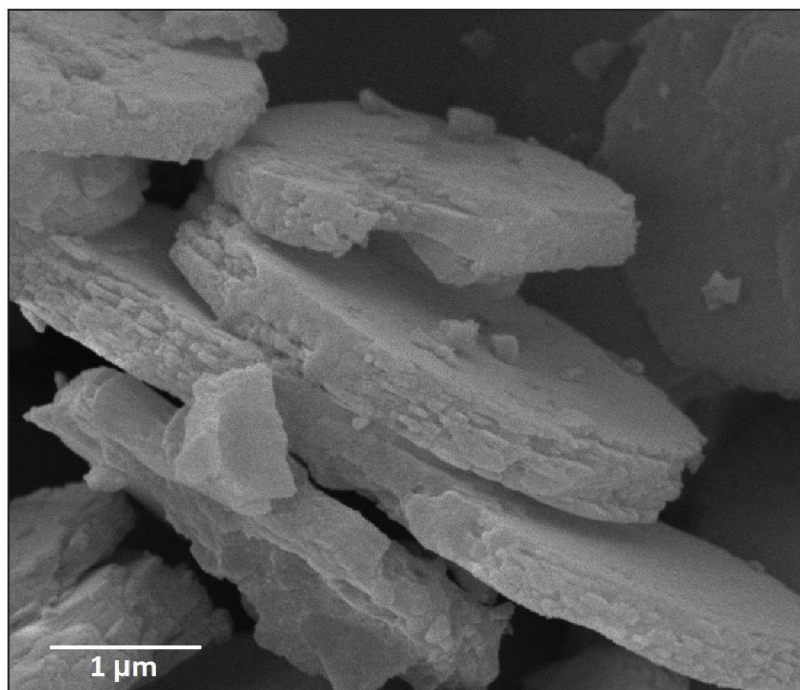
(A)



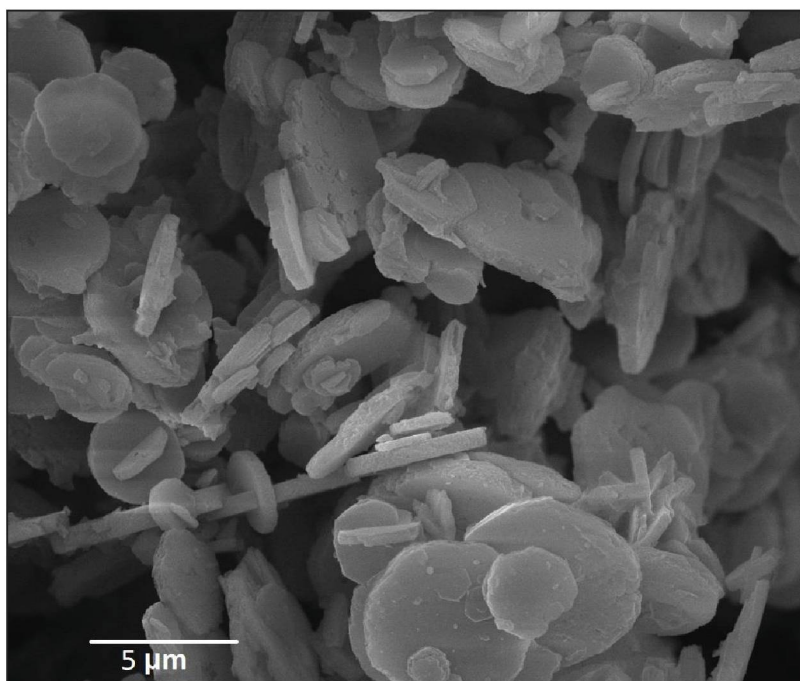
(B)

Figura 33: Imagens de MET da sílica **HMS**. As imagens A e B diferem em regiões e magnificações de coleta.

Na **Figura 34** são apresentadas imagens de microscopia eletrônica de varredura do sólido de hidróxido duplo lamelar (**HDL**) preparado. Nessas imagens é possível observar a formação de estruturas com morfologia de hexágonos e plaquetas empilhadas, tal como é esperado para este tipo de material, sugerindo também a preparação do material na morfologia esperada [100].



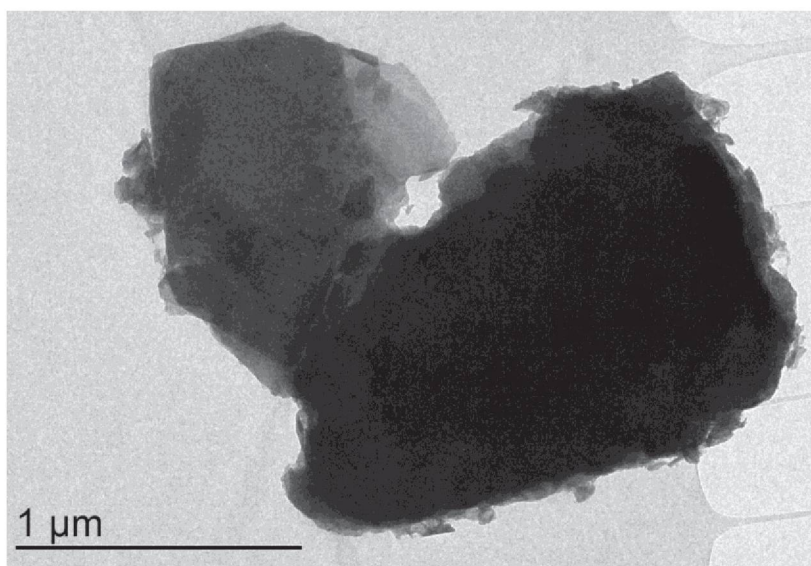
(A)



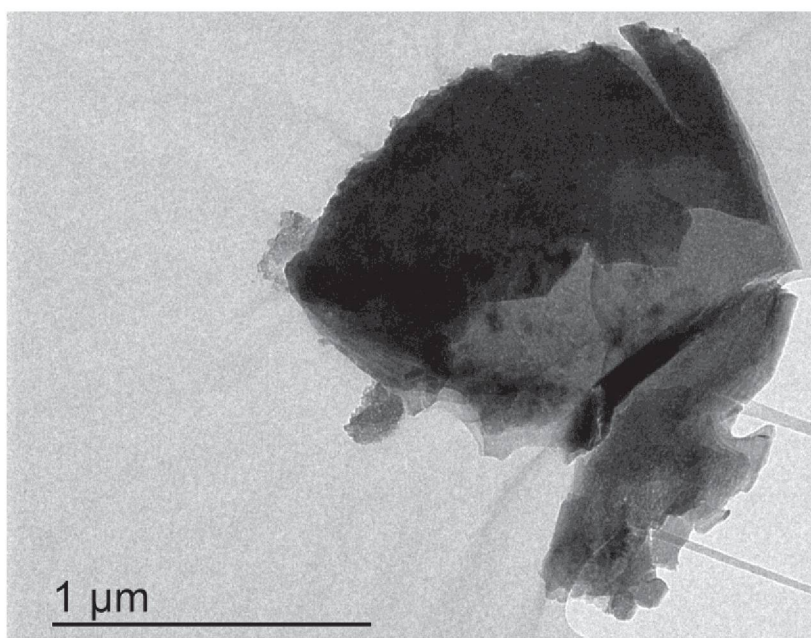
(B)

Figura 34: Imagens de MEV do sólido de **HDL** Zn/Al preparado. As imagens A e B diferem em regiões e magnificações de coleta.

A **Figura 35A** e **B** mostram imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) referentes ao sólido lamelar **HDL**. Observa-se morfologia típica deste sólido lamelar, com a presença de formação de plaquetas sobrepostas umas às outras. Tal fato se dá pelo crescimento preferencial da estrutura lamelar ao longo do plano (001) [122].



(A)



(B)

Figura 35: Imagens de MET do sólido de **HDL** Zn/Al preparado. As imagens A e B diferem em regiões e magnificações de coleta.

O sólido de **HDL** foi analisado também por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (**Figura 36**).

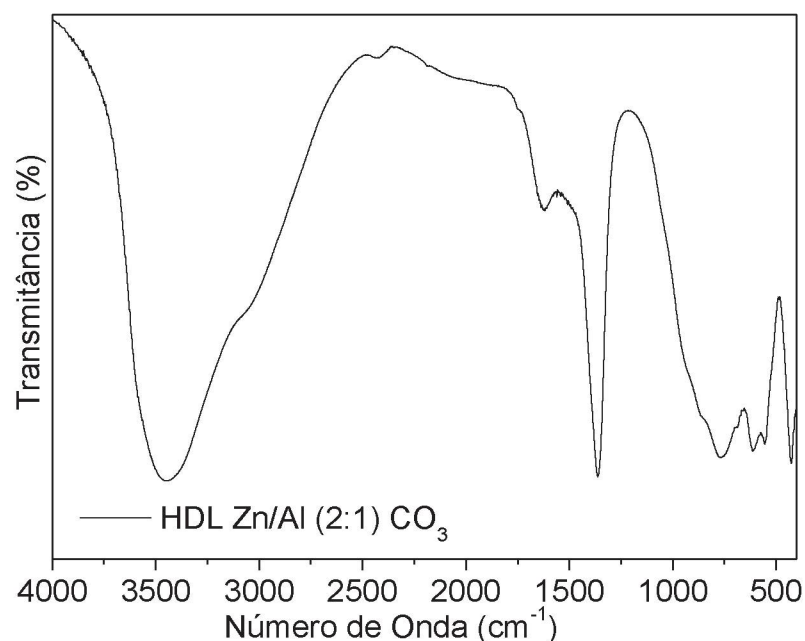


Figura 36: Espectro vibracional na região do infravermelho do sólido de **HDL Zn/Al** preparado.

A **Figura 36** mostra uma intensa banda na região de 3450 cm^{-1} que é atribuída às vibrações de grupos O-H presentes na superfície das lamelas bem como às moléculas de água presentes nas posições interlamelares e superficiais. A banda de menor intensidade presente em 1640 cm^{-1} é relacionada também a vibrações dessas moléculas de água presentes nesses espaços interlamelares [123]. A presença de ânions carbonato é confirmada ainda, pela presença da intensa banda em 1350 cm^{-1} , referente ao modo de estiramento simétrico ν_3 C-O e na região de 865 cm^{-1} , referente ao modo ν_2 desta molécula C-O [124]. Em 430 cm^{-1} é observada uma banda devido ao modo de deformação HO-Al-O-Zn-OH [100]. Por fim, observa-se também a presença de um ombro na região de 1750 cm^{-1} que é referente às vibrações de grupos carbonila do carbonato.

A análise termogravimétrica do sólido **HDL** foi realizada e o resultado é apresentado na **Figura 37**. Na análise térmica pode ser observado três eventos térmicos, o primeiro evento pode ser atribuído a saída das moléculas de água de hidratação presentes nas lamelas do sólido e adsorvidas na superfície das lamelas, visto que a temperatura envolvida no evento está na faixa de 100 a 150°C . Esse

evento de desidratação mostra perda de massa de aproximadamente 4,5%, coerente com valores observados para **HDL** preparado na proporção Zn/Al 2:1 [125]. Após isso, observa-se um segundo evento entre 350 e 600 °C, o qual pode estar relacionado a decomposição dos ânions intercalados no sólido e hidroxilas das lamelas, levando a formação de oxi-hidróxido duplo [125]. Acima de 600 °C, observa-se um terceiro evento térmico, associado a formação de óxidos amorfos dos metais típicos para essa família de composto resultando em uma perda de massa de aproximadamente 32,60 g [125].

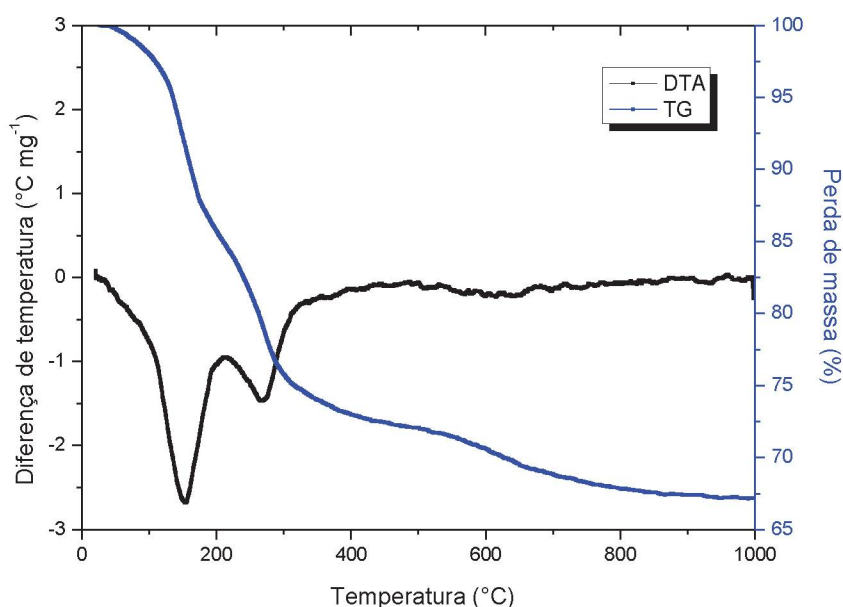


Figura 37: Curva de análise térmica TG/DTA do HDL.

Os espectros de infravermelhos dos sólidos de sílicas **SBA-15** e **HMS** e também daqueles resultantes do processo de funcionalização com 3-APTS são apresentados na **Figura 38A e B**.

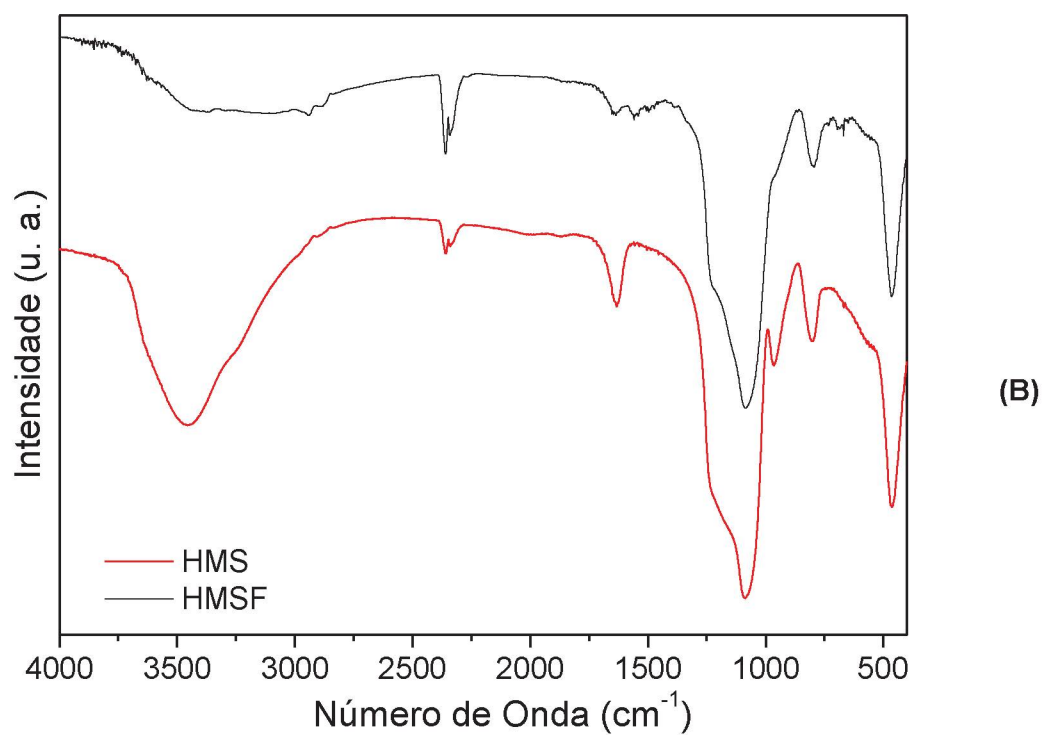
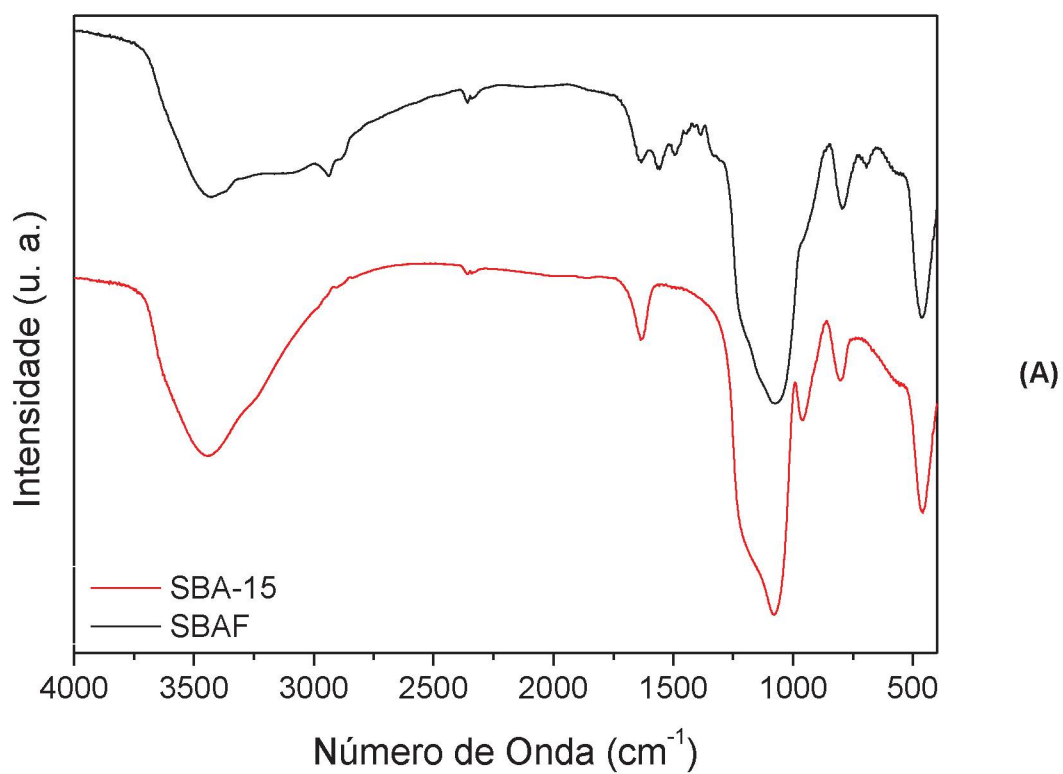


Figura 38: Espectros vibracionais na região do infravermelho para os sólidos de sílica A) **SBA-15** e **SBA-15** funcionalizada com 3-APTS e B) **HMS** e **HMS** funcionalizada com 3-APTS.

Observa-se nos espectros da **Figura 38A e B** a banda, linhas vermelhas, na região de 1090 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento assimétrico Si-O-Si, enquanto que a banda em 960 cm^{-1} pode ser atribuída a deformação axial da ligação Si-OH [126]. Em 800 cm^{-1} , observa-se uma banda referente ao estiramento simétrico nas ligações Si-O-Si, sendo a banda em 470 cm^{-1} relacionada a deformação angular Si-O-Si. Em 3500 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} estão presentes as bandas características das vibrações dos grupos O-H [127], sendo assim, indicam a presença de grupos silanóis [51].

Em relação as sílicas **SBAF** e **HMSF** (**Figura 38A e B**, linhas pretas), funcionalizadas, é possível observar a banda na faixa de 3370 a 3270 cm^{-1} atribuída a vibração da ligação entre os átomos N-H e, na faixa de 2935 - 2870 cm^{-1} , uma banda oriunda das vibrações assimétricas e simétricas das ligações C-H da cadeia propílica, oriundo do agente funcionalizante 3-APTS. A banda na região de 1470 a 1380 cm^{-1} é referente a vibração de deformação da ligação C-H [126,128].

A sílica **SBAF** apresenta banda em 1407 cm^{-1} referente a vibração $\text{H}_2\text{N-C}$, oriunda do 3-APTS. O mesmo é observado para a sílica mesoporosa **HMSF**, porém em menor intensidade, podendo estar relacionada a menor porcentagem de funcionalização dessa sílica (**Tabela 6**).

Ambos conjuntos de vibrações sugerem a presença do grupo funcionalizante do 3-APTS e só são observados nos sólidos resultantes desse processo diferentemente dos sólidos **SBA-15** e **HMS**, sugerindo, desta forma, que o processo de funcionalização das sílicas mesoporosas possa ter ocorrido. No entanto as intensas bandas da sílica impossibilitam avaliações mais conclusivas com relação ao emprego dessa técnica de análise [126,128,129].

As análises químicas elementares de CHN dos sólidos de sílica em comparação com os sólidos resultantes do processo de funcionalização mostram a presença de valores de porcentagem de nitrogênio após os sólidos terem sido funcionalizados, sugerindo principalmente a presença da amina primária do grupo utilizado para funcionalização nesses materiais analisados, visto o aparecimento de quantidade de nitrogênio na análise dos sólidos funcionalizados (**Tabela 6**).

Tabela 6: Resultados da análise química elementar para as sílicas **SBA-15**, **HMS** e seus funcionalizados (**SBAF** e **HMSF**).

Sólido	C (%)	H (%)	N (%)	Grau de funcionalização - N (mmol g ⁻¹)	Distribuição de funcionalização por área (moléculas nm ⁻²) ^a
SBA 15	0,35	3,11	-	-	
SBAF	13,07 ± 0,05	3,91 ± 0,05	3,17 ± 0,04	2,26 ± 0,04	1,55
HMS	0,37	3,18	-	-	
HMSF	10,175 ± 0,01	2,685 ± 0,025	2,325 ± 0,025	1,65 ± 0,02	1,21

^aUtilizou-se para fins de cálculo o valor da área superficial dos sólidos não funcionalizados (**Tabela 4**) visto não se ter o valor da área superficial dos sólidos funcionalizados ainda.

Por meio da análise elementar, é possível calcular o teor de funcionalização dos materiais de sílica mesoporosa com o agente funcionalizante 3-APTS, utilizando-se a porcentagem de nitrogênio nos sólidos resultantes desse processo, pôde-se calcular a quantidade em matéria de funcionalização presente nos sólidos. Para a sílica **SBA-15** funcionalizada, foi obtido um valor de 2,26 mmol de nitrogênio g⁻¹. Quantidade essa coerente com a literatura [60,130].

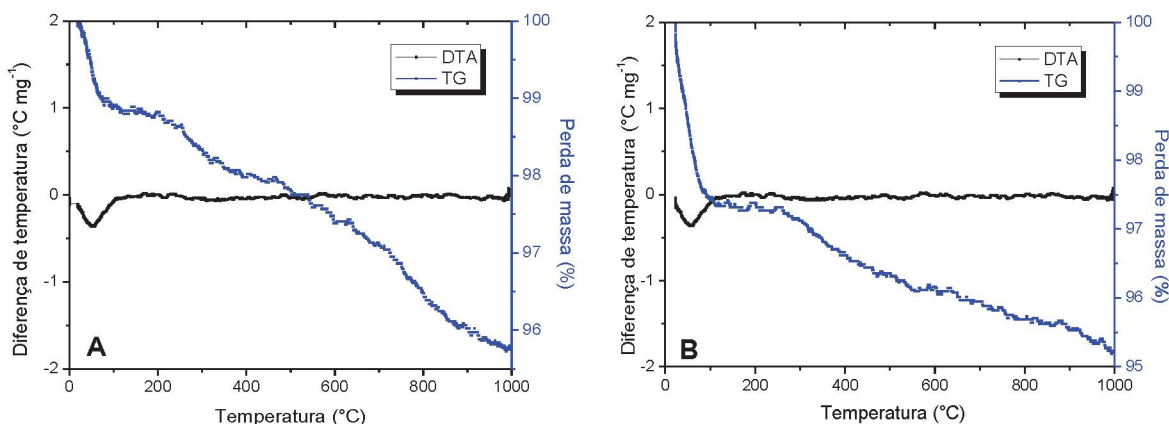
Em contrapartida, a quantidade de nitrogênio presente na **HMS** funcionalizada, 1,65 mmol de nitrogênio g⁻¹ foi encontrada o que também é próximo ao valor reportado (2,29 mmol g⁻¹) para esse tipo de material silanizado com 3-APTS [131].

Além disso, pôde-se estimar o valor de cobrimento superficial dos sólidos funcionalizados **SBAF** e **HMSF** (área funcionalizada), por moléculas de 3-APTS considerando uma distribuição uniforme desses grupos funcionalizantes na área do sólido, multiplicando-se o grau de funcionalização (mmol g⁻¹) das sílicas pela constante de Avogadro, dividindo pela área superficial específica (m²g⁻¹) de cada sólido (utilizou-se para fins de cálculo o valor da área superficial dos sólidos não funcionalizados (**Tabela 4**) visto não se ter o valor da área superficial dos sólidos funcionalizados ainda) [51]. Para a sílica **SBAF**, obteve-se o valor de área funcionalizada de 1,55 moléculas de funcionalização por área em nm² enquanto que o valor de 1,21 foi obtido para a sílica **HMSF**, confirmando, portanto, que a sílica **SBAF** apresenta mais grupamentos funcionalizantes que a **HMSF** por área.

As análises termogravimétricas das sílicas **SBA-15** (**Figura 39A**) e **HMS** (**Figura 39B**) bem como das sílicas funcionalizadas **SBAF** e **HMSF** (**Figura 39C** e **D**, respectivamente) foram realizadas.

De maneira geral em todas as análises, independente do sólido analisado, é possível observar um evento de perda de massa entre 30 e 160 °C que pode ser associado à saída das moléculas de água e de álcool que estão fisicamente adsorvidas na superfície dos materiais além de produtos da reação de condensação e policondensação da formação da sílica, sendo a perda de massa de aproximadamente 1,0, 2,5, 4,92 e 5,2 %, para a **SBA-15**, a **HMS**, a **SBAF** e a **HMSF**, respectivamente. Acima de 200 °C pode ser observado o início de um processo de perda de massa para todos os sólidos que pode estar relacionado com a saída das moléculas de água e de álcool contidas no interior dos poros que são liberadas lentamente com o aumento de temperatura, em função do processo de difusão. Finalmente, observa-se uma lenta perda de massa até aproximadamente 1000 °C, referente a desidratação decorrente da condensação dos grupamentos silanóis levando a formação de grupos siloxanos e água [51,64,132].

Particularmente, as sílicas **SBA-15** (Figura 39A) e **HMS** (Figura 39B) apresentam um evento endotérmico próximo a 60 °C, enquanto que as sílicas oriundas do processo de funcionalização com 3-APTS **SBAF** (Figura 39C) e **HMSF** (Figura 39D) apresentam dois eventos endotérmicos abaixo de 600 °C, um em torno de 100 °C e outro próximo a 500 °C [132,133]. Nas duas sílicas funcionalizadas pode ser observado maior valor total de porcentagem de perda de massa 19 % (**SBAF**) e 7,5 % (**HMSF**) frente a 3,0 % (**SBA-15**) e 2,15 % (**HMS**). Essa maior perda de massa pode ser atribuída a perda de massa referente aos grupamentos funcionalizantes presente nesses sólidos. Além disso, o maior valor de perda de massa observada para a **SBAF** corrobora na sua maior funcionalização frente a **HMSF** [51,64].



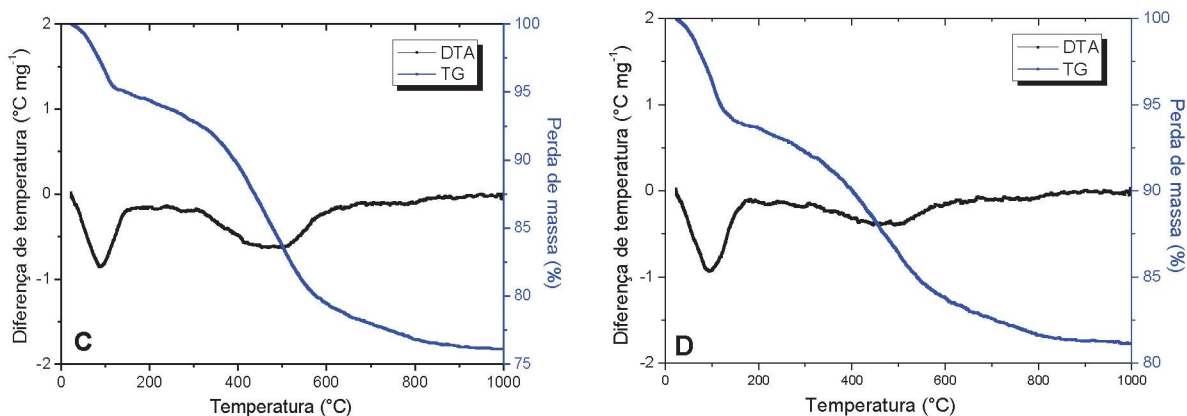


Figura 39: Curvas de análises térmica TG/DTA das sílicas A) **SBA-15**, B) **HMS**, C) **SBAF** e D) **HMSF**.

4.2. Preparação e caracterização das porfirinas e metaloporfirinas

A síntese da porfirina base livre [$H_2(TDFPP)$] ocorreu em duas etapas (**Figura 18**) [101]. Na primeira etapa ocorreu a condensação do 2,6-difluorbenzaldeído e pirrol (proporção molar 1:1), utilizando-se o eterato de trifluoreto de boro como catalisador ácido de Lewis, o qual se liga com o oxigênio do aldeído, tornando o carbono da carbonila mais eletrofílico, sendo estabelecida uma ligação C-C com o pirrol; levando à alteração da hibridização do carbono carbonílico de sp^2 a sp^3 , iniciando o processo de ciclização, gerando o intermediário porfirinogênio.

Na segunda etapa, ocorre a oxidação desse intermediário, pela adição de um agente oxidante, uma quinona (*p*-cloranil), levando a perda de seis átomos de hidrogênio o que causa a mudança de hibridização dos quatro átomos de carbono da posição *meso* novamente para a hibridização sp^2 , resultando na porfirina desejada. Lindsey e colaboradores reportam rendimento de 35% para o emprego de tal metodologia para a síntese de porfirinas, sendo obtido nesse trabalho, aqui reportado, o valor de 33% [101].

Pode-se obter porfirinas com diferentes propriedades químicas daquelas já sintetizadas, tal como, por meio da reação de substituição eletrofílica, típica de compostos aromáticos [87], por exemplo, pode-se citar a sulfonação de porfirinas neutras, a exemplo da base livre [$H_2(TDFPP)$] (**P1**), levando a formação da porfirina tetra-aniônica [$H_2(TDFSPP)$] (**P2**) [102].

Na reação de sulfonação dos anéis fenílicos da periferia do macrociclo **P1**, espera-se que ocorra a substituição dos átomos de hidrogênio *meta* dos

grupamentos fenílicos em relação ao anel porfirínico, uma vez que esses grupamentos possuem átomos eletronegativos (flúor). Esses átomos de flúor desativam o anel aromático por indução, pela maior eletronegatividade apresentada por esses átomos, entretanto, doam elétrons por conjugação. Esse efeito favorece a substituição eletrofílica nas posições *orto/para* em relação aos átomos de flúor. Nesse caso, a substituição eletrofílica de átomo de hidrogênio do anel fenílico por grupamentos $-\text{SO}_3^-$ (a partir da reação com ácido sulfúrico concentrado) é duplamente favorecida na posição *orto* em relação a ambos os átomos de flúor pois, ao mesmo tempo que o átomo F_1 favorece a substituição na posição *orto* (equivalente a posição *para* ao F_2), o F_2 favorece a posição *para* (equivalente a posição *orto* ao F_1) e *vice-versa*. (**Figura 19**, página 31) [102].

Pode-se realizar a metalação das porfirinas com diferentes íons metálicos em diferentes estados de oxidação. A metalação ocorre a partir da remoção dos hidrogênios dos nitrogênios amínicos presentes no centro do anel porfirínico. Nesse contexto, a metalação proporciona uma mudança na simetria deste anel, sendo a sua estabilidade dependente do raio do cátion a ser inserido [103,134].

Nesse trabalho as porfirinas foram metaladas com íons de manganês(III), que apresenta raio (60 pm) compatível com a cavidade do centro da porfirina (tamanho médio de 60 a 70 pm) [8, 135]. A metodologia adotada para essa reação faz uso do solvente ácido acético e como precursor do sal de manganês o acetato de manganês (II) [103]. A natureza do ânion do sal é básica e pode favorecer a desprotonação dos átomos de hidrogênio dos átomos de nitrogênio amínicos pela formação de um equilíbrio ácido-base entre este ânion e o solvente. A oxidação do manganês (II) a (III) ocorre ao ar e não é esperado a obtenção de metaloporfirinas de manganês (II) pois nesse estado de oxidação o íon metálico apresenta raio iônico de 83 pm, ficando fora do plano do anel porfirínico, levando a fracas interações quando comparado ao íon manganês (III) [8].

4.2.1. Porfirina base livre neutra [$\text{H}_2(\text{TDFPP})$] (P1)

A espectroscopia na região do UVVIS é uma das principais técnicas para a caracterização de porfirinas, pois fornece informações sobre a porfirina, bem como metaloporfirina, por meio das bandas e do número dessas no espectro [134].

Gouterman propôs o modelo de quatro orbitais para explicar a origem, intensidade e números das bandas observadas no espectro UVVIS para os complexos porfirínicos [134].

Segundo este modelo, pode-se explicar o espectro UVVIS pelas transições eletrônicas $\pi\text{-}\pi^*$ entre os dois orbitais HOMO a_{1u} e a_{2u} (para o grupo de ponto D_{4h} , metaloporfirinas) ou a_{1u} e b_{1u} (para o grupo de ponto D_{2h} , base livre) para dois orbitais LUMO e_g (metaloporfirina) e b_{2g} e b_{3g} (base livre), **Figura 40**. Nesse último, a falta de degenerescência é uma consequência da presença dos dois átomos de hidrogênio dos nitrogênios amínicos.

A presença de uma banda intensa na região de 400 nm, denominada banda Soret ou B, ocorre como consequência da alta conjugação eletrônica do anel macrocíclico e é atribuída a transição entre os orbitais $a_{1u} \rightarrow e_g$ nas porfirinas metaladas e semelhante ocorre para as porfirinas base livre.

Na porfirina base livre (desmetalada), observam-se quatro bandas, na região de 500 a 700 nm, denominadas bandas Q, que são atribuídas a transição do orbital a_{2u} para os níveis vibracionais 0 e 1 do estado excitado e_g , resultando nas duas bandas Q de maiores intensidades, sendo semelhante para a metaloporfirina. As bandas de menores intensidades são denominadas α e β , onde a primeira tem origem eletrônica, ao passo que a segunda compreende o estado vibracional do estado fundamental e o estado vibracional do estado excitado [134].

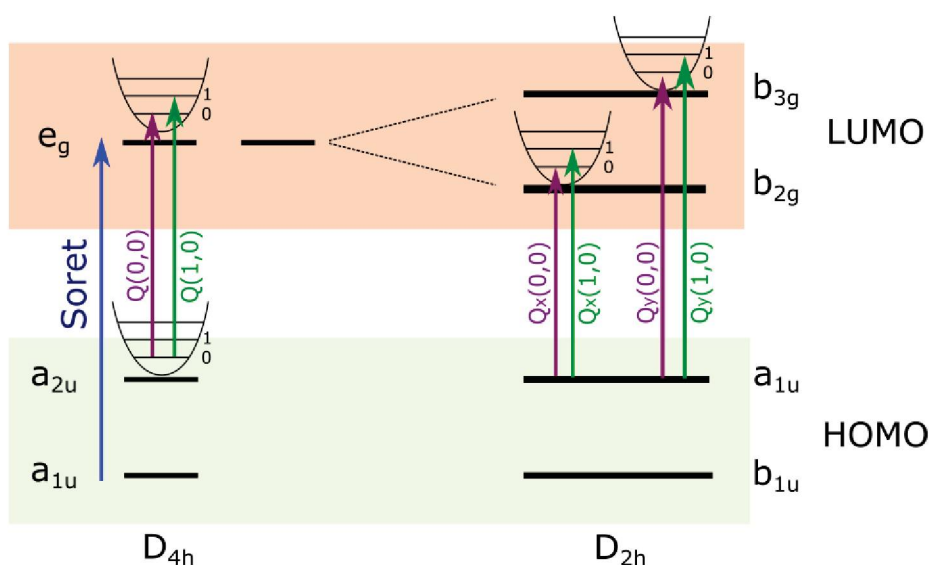


Figura 40: Representação dos níveis de energia de porfirinas com simetria D_{4h} (metalada) e D_{2h} (base livre), baseado na referência 134.

As intensidades e localizações dessas bandas podem variar devido a perturbação dos níveis de energia dos orbitais moleculares frente aos substituintes do anel porfirínico, por influência de diferentes solventes, concentração, além de outros fatores [136].

A porfirina base livre neutra sintetizada nesse trabalho foi analisada por espectroscopia eletrônica na região do UVVIS (**Figura 41**), no espectro da porfirina base livre **P1** é possível observar a presença da banda Soret em 414 nm e das quatro bandas Q (1 a 4), com a seguinte ordem de intensidade: $4 > 2 > 3 > 1$, correspondente ao espectro do tipo *phyllo*, como esperado para essa classe de ligantes porfirínicos, que frente a interação estérica entre os substituintes ortohalogênio e os hidrogênios β -pirrólicos, apresenta uma redução na intensidade das bandas 3 e 1 [134,136].

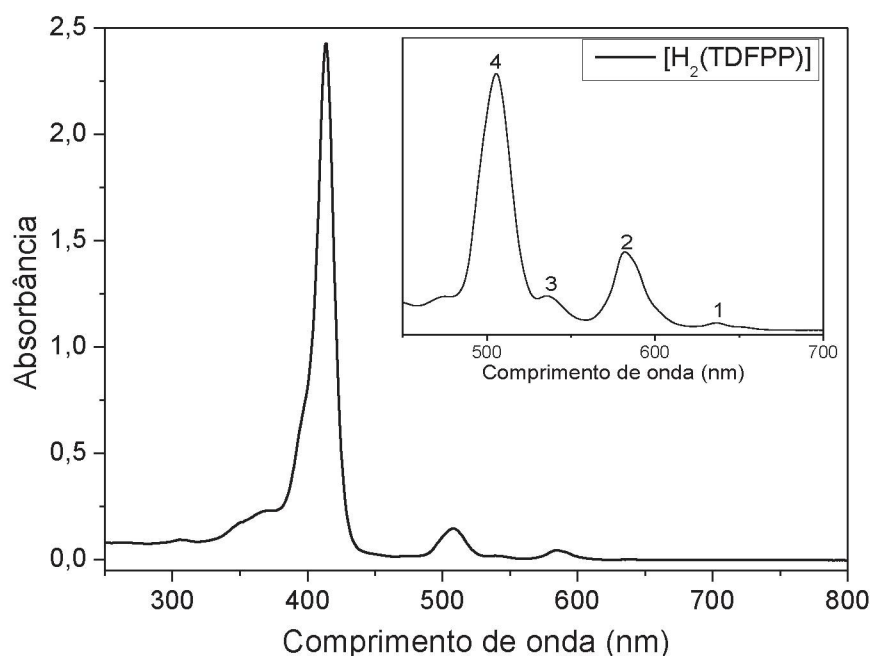


Figura 41: Espectro de absorção na região do UVVIS para a porfirina base livre neutra $[H_2(TDFPP)]$ (**P1**) com ampliação das bandas Q inserida em solvente clorofórmio.

A **Figura 42** apresenta o espectro vibracional na região do infravermelho da porfirina base livre $[H_2(TDFPP)]$ (**P1**).

A banda em 3320 cm^{-1} é atribuída a deformação axial N-H dos átomos de nitrogênio do anel porfirínico, além da banda próximo a 1602 cm^{-1} , referente a

deformação angular simétrica da ligação entre esses átomos. Em 1340 cm^{-1} é observada uma banda relacionada a deformação axial C-N. A banda em 1465 cm^{-1} é atribuída a deformação axial R-CH-R das pontes metínicas, referente as posições *meso* do anel porfirínico. Em 1234 cm^{-1} , tem-se uma banda relacionada a deformação C-H no plano, a qual é atribuída aos grupos fenila. Em 1624 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , ocorrem bandas atribuídas ao estiramento C=C do microciclo. As bandas em 880 , 780 e 710 cm^{-1} são referidas as deformações fora do plano dos grupos C-H e HC=CH trans C-H, respectivamente. A banda referente a deformação angular fora do plano do grupo C-H do anel porfirínico está presente em 575 cm^{-1} [137].

Os perfis espectrais presentes nas **Figuras 41** e também **42** sugerem a preparação da porfirina base livre neutra **P1** de maneira satisfatória.

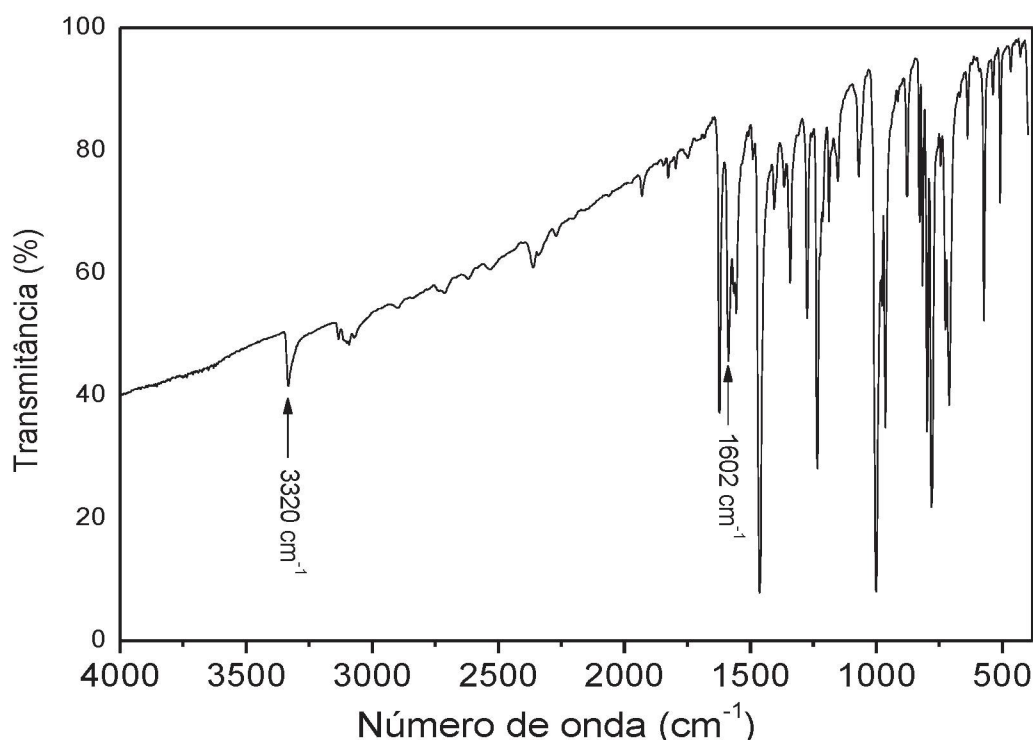


Figura 42: Espectro de infravermelho da porfirina base livre neutra [$\text{H}_2(\text{TDFPP})$] (**P1**).

4.2.2. Metaloporfirina [$\text{Mn}(\text{TDFPP})$] (**MnP1**)

No espectro na região do UVVIS da **MnP1**, **Figura 43**, observa-se a presença da banda Soret em 459 nm . Essa posição da banda está deslocada em comparação com a banda Soret em 414 nm observada para a porfirina base livre **P1** (**Figura 41**), devido a alteração de simetria de D_{2h} (base livre) para D_{4h} (metaloporfirina) sofrida

pela coordenação ao íon metálico de Mn(III). Além disso, a metalação do anel porfirínico leva a simplificação do espectro visível reduzindo o número de bandas Q de 4 para 2 ou 3, devido a alteração na simetria do anel e ainda pela natureza do ligante aniônico na posição axial, que causam modificações nos níveis eletrônicos responsáveis pelas transições observadas no espectro UVVIS, em regiões ligeiramente distintas [40,134].

Embora se tenha partido de um sal de manganês (II) para a metalação do ligante, é observado no complexo porfirínico o favorecimento da presença do manganês (III) ao invés do estado de oxidação (II) no centro metálico pela sua rápida oxidação no complexo na presença do ar. Além disso, o Mn (II) assume posição fora do plano devido ao seu raio maior que a cavidade do centro porfirínico e ao quinto elétron ocupar um orbital de baixa energia ($d_{x^2-y^2}$) fazendo com que a geometria assumida pelo complexo seja instável, desfavorecendo a retroligação π metal-porfirina [138,139]. Para o estado de oxidação (III), o íon manganês assume simetria D_{4h} e orbital e_g (d_{xz} , d_{yz}) de energia adequadas para uma sobreposição efetiva com o orbital e_g^* do anel porfirínico. Além disso, a geometria desse íon metálico leva a fortes interações σ entre metal e os quatro nitrogênios pirrólicos, sendo essas compensadas pela retroligação de elétrons π do metal para o anel [138].

Ademais, são observadas duas bandas na região de 350 a 400 nm, as quais são atribuídas as transições do campo ligante do íon manganês (II) [138].

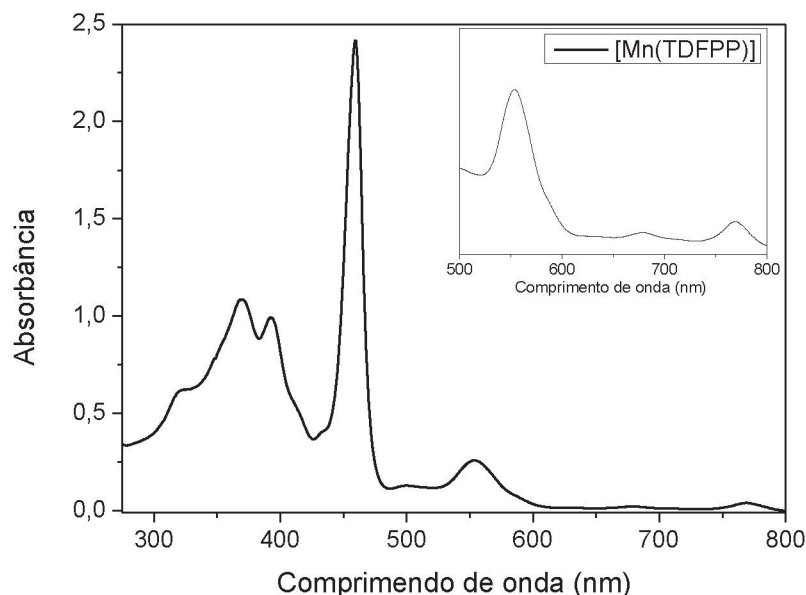


Figura 43: Espectro de absorção eletrônica UVVIS da manganês porfirina [Mn(TDFPP)] (**MnP1**) em clorofórmio.

O espectro vibracional na região do infravermelho da metaloporfirina **MnP1** (**Figura 44**), mostra perfil semelhante ao que foi observado para a porfirina base livre **P1** (**Figura 42**). No entanto, é observado também que nada se pode concluir com relação a ausência ou presença da banda em 3320 cm^{-1} , que se refere a deformação axial N-H referente aos átomos de nitrogênio amínicos do anel porfirínico, pois ela pode estar sobreposta pelas bandas referentes a ligação da molécula O-H, atribuída a molécula de água, uma vez que a porfirina após metalada se torna mais higroscópica pela alteração de sua polaridade. Quando a porfirina é metalada, esses átomos de nitrogênio são desprotonados com a entrada do íon metálico Mn (III) (proveniente do acetato de manganês (II)), sendo os átomos de hidrogênio removidos na forma de H^+ . A banda referente às vibrações Mn-N é esperada abaixo da região varrida pelo equipamento utilizado na análise ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$), portanto não é possível de ser observada. Entretanto, observa-se a ausência da banda de 1602 cm^{-1} , referente a vibração da ligação da N-H, o que sugere o sucesso da metalação. Além disso, é possível atribuir às bandas em 1412 e 1574 cm^{-1} ao íon acetato presente na molécula como contra íon, oriundo do sal acetato de manganês utilizado como precursor do íon metálico Mn(III)[137].

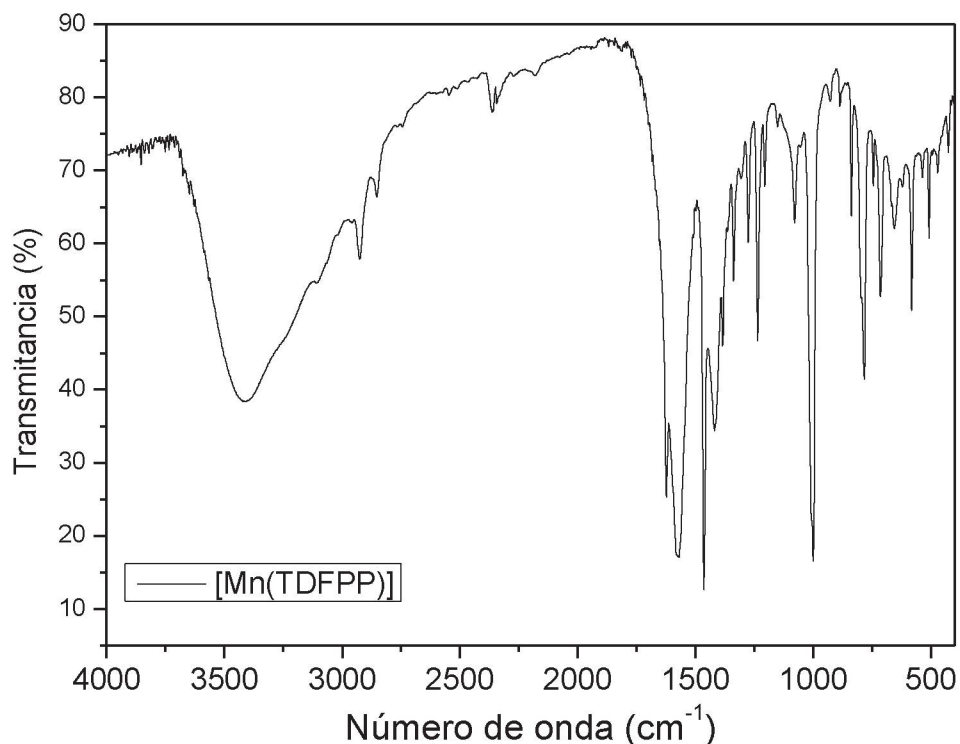


Figura 44: Espectro vibracional de FTIR para a manganês porfirina [Mn(TDFPP)] (MnP1).

4.2.3. Porfirina aniônica tetrassulfonada base livre [H₂(TDFSPP)] (P2)

Na **Figura 45** é apresentado o espectro eletrônico de UVVIS referente a solução de porfirina sulfonada [H₂(TDFSPP)] (**P2**) em ácido acético. Não são observadas mudanças significativas, como esperado, quando comparado ao espectro observado para a base livre neutra **P1** (**Figura 41**), uma vez que essa substituição eletrofílica dos átomos de hidrogênio por grupos sulfonato não promovem alterações significativas nas energias dos orbitais moleculares da porfirina envolvidos nas transições eletrônicas que dão origem ao perfil espectral observado para o ligante. Com isso, semelhantemente ao observado para o ligante neutro, para o ligante resultante da sulfonação são observadas bandas referentes às bandas Q, entre 500 e 650 nm, e, também, uma próxima a 400 nm, relacionada a banda Soret [134].

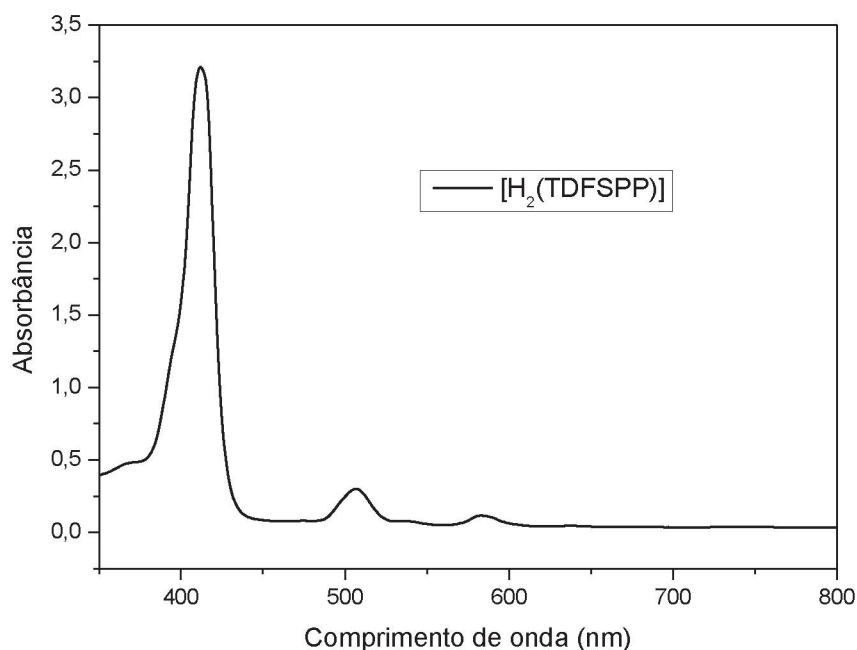


Figura 45: Espectros eletrônicos na região do UVVIS para a porfirina base livre $[H_2(TDFSP)]$ (**P2**) em metanol.

No espectro de FTIR relacionada a porfirina neutra aniônica (**Figura 46**, linha preta), é observado a presença das bandas em 1059 , 1133 e 1384 cm^{-1} [137] que são referentes as vibrações S-O, relacionadas ao grupamento sulfonante SO_3^- , enquanto que para a porfirina base livre neutra (**Figura 46**, linha vermelha) essas bandas não são observadas. Além disso, observa-se banda alargada na região de 3200 cm^{-1} atribuídas as vibrações O-H para a porfirina **P2**, pois essa se torna mais higroscópica, devido a maior polaridade pela presença de quatro cargas negativas oriundas da sulfonação. O espectro vibracional na região do infravermelho da porfirina **P2**, **Figura 46**, traz indicações relevantes sobre o sucesso do processo de sulfonação da porfirina base livre neutra **P1**, sugerindo a possível presença de grupos sulfonatos no sólido analisado sugerindo que o processo de sulfonação dos anéis fenílicos na posição *meso* ocorreu, uma vez que para o espectro para a base livre neutra **P1** não são evidenciadas tais bandas.

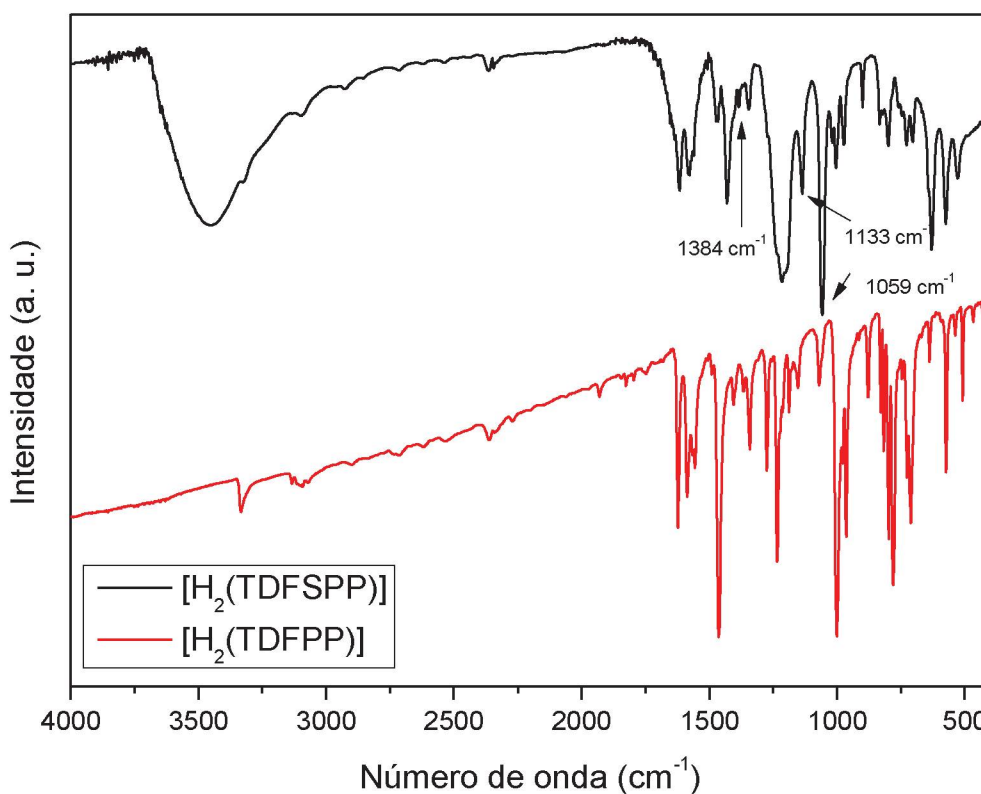


Figura 46: Espectro de FTIR comparativo da porfirina base livre neutra [H₂(TDFSP)] **P1** e porfirina base livre aniônica [H₂(TDFSP)] **P2**.

Os espectros de RMN ¹H para as porfirinas **P1** e **P2**, neutra e aniônica, respectivamente, são mostrados nas **Figuras 47 e 48**.

O espectro para a porfirina sulfonada (**P2**), **Figura 48**, apresenta os sinais com maior deslocamento químico frente ao exibido no espectro da porfirina neutra (**P1**), **Figura 47**. Tal fato está relacionado a presença do grupamento SO₃¹⁻ que atua retirando densidade eletrônica do anel porfirínico, provocando uma desblindagem dos núcleos de ¹H, deslocando o pico referente aos átomos de hidrogênio do anel [140].

Comparando-se os valores das integrais correspondentes aos átomos de hidrogênio do substituinte fenílico, confirma-se, portanto, a tetrassulfonação da porfirina na posição *orto* desses substituintes.

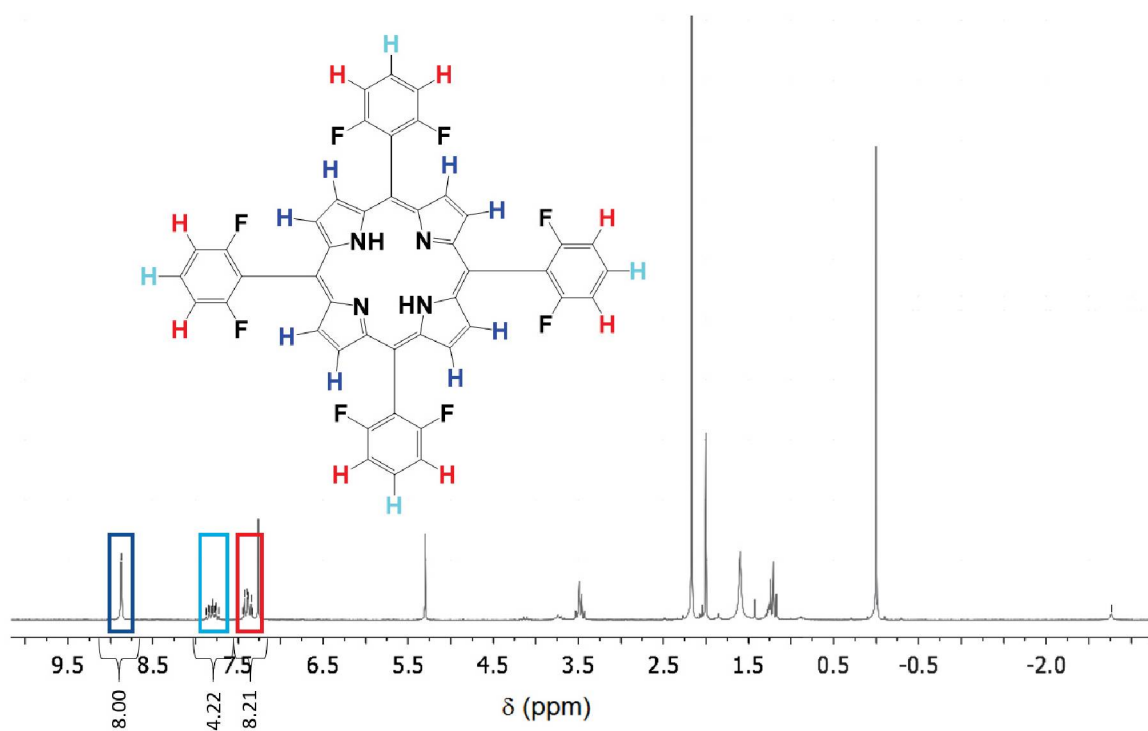


Figura 47: Espectro de RMN 1H da porfirina $[H_2(TDFPP)]$ (P1).

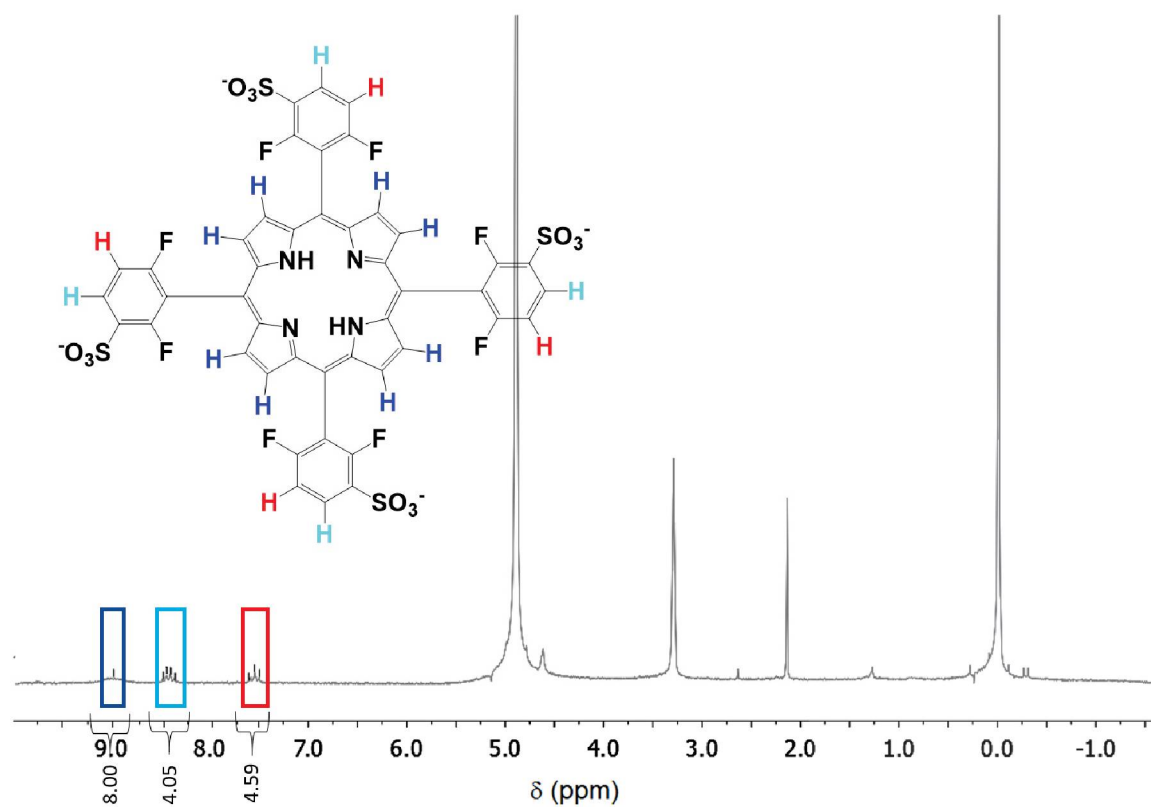


Figura 48: Espectro de RMN 1H da porfirina $[H_2(TDFSPP)]$ (P2).

O processo de sulfonação da porfirina resulta em um ligante aniônico. A natureza iônica do ligante pode ser confirmada por meio da diferença de solubilidade observada entre a porfirina base livre neutra $[H_2(TDFPP)]$ (**P1**) e a porfirina resultante da sulfonação $[H_2(TDFSPP)]$ (**P2**), onde a primeira apresenta caráter mais apolar sendo solúvel em diclorometano e a segunda, devido aos grupamentos SO_3^{2-} , apresenta caráter polar sendo solúvel em metanol e água por exemplo.

4.2.4. Caracterização da $[Mn(TDFSPP)]$ (**MnP2**)

O processo de metalação com íons $Mn(II)$ da porfirina $[H_2(TDFSPP)]$ base livre foi acompanhado por meio de UVVIS, **Figura 49**, o qual exhibe um deslocamento batocrômico da banda Soret da porfirina metalada **MnP2** em relação a base livre **P2**, tal deslocamento é uma característica quando da inserção do íon manganês(III) no centro do macrocíclico. A caracterização se dá de forma análoga ao realizado para a **MnP1**.

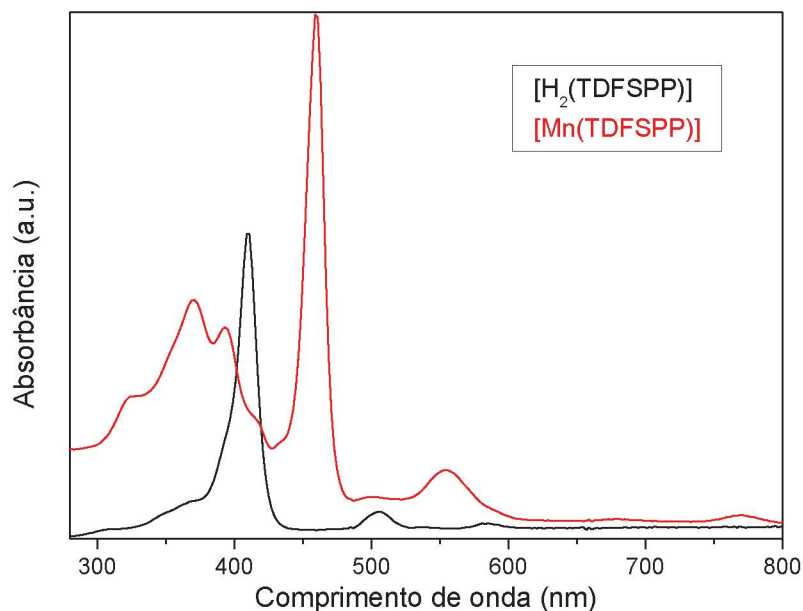


Figura 49: Espectros UVVIS da manganês porfirina $[Mn(TDFSPP)]$ **MnP2** em vermelho e, em preto, da base livre **P2**, em solvente metanol.

A **Figura 50** apresenta o espectro de infravermelho comparativo entre a metaloporfirinas **MnP2** (linha preta) e sua base livre **P2** (linha vermelha). Observa-se a ausência de bandas em 1651 cm^{-1} com relação as vibrações de deformação fora do plano γ N-H para a metaloporfirina **MnP2**. A banda referente a deformação no

plano da ligação δ N-H em 3320 cm^{-1} pode ser sobreposta por vibrações da ligação O-H, por se tratar de porfirina e metaloporfirina aniônicas [137].

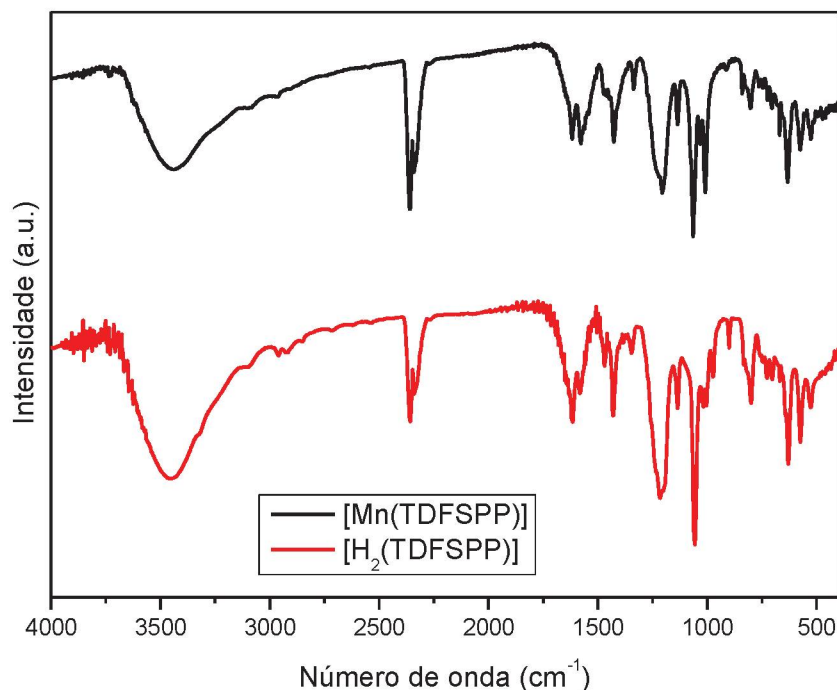


Figura 50: Espectro de infravermelho da manganês porfirina $[\text{Mn}(\text{TDFSPP})]$ **MnP2** em preto e, em vermelho, o espectro da base livre **P2**.

4.3. Imobilização das metaloporfirinas nos sólidos suporte (HDL Zn/Al 2:1 e sílicas mesoporosas funcionalizadas)

4.3.1. Imobilização das metaloporfirinas nas sílicas mesoporosas funcionalizadas

Pode-se classificar em interações químicas ou físicas àquelas interações que podem ocorrer entre metaloporfirinas e os suportes, sendo que na primeira, a ligação química acontece por ligação covalente e também por eletrostática entre as espécies [99], ao passo que a física pode ocorrer por meio da adsorção [141] e também do encapsulamento da espécie no suporte [142].

Realizou-se a imobilização das manganesporfirinas nas sílicas mesoporosas em duas condições: utilizando solvente clorofórmio quando para a metaloporfirina **MnP1** e metanol quando usado **MnP2**.

A alteração de solvente se dá, principalmente, pela natureza dos complexos porfirínicos, como já mencionado, sendo um neutro (**MnP1**) e o outro aniônico (**MnP2**).

No caso da metaloporfirina neutra (**MnP1**), espera-se que devido aos grupamentos funcionalizantes 3-APTS presentes na sílica, ocorra a ligação covalente entre N(sílica)-C(porfirina) por meio da substituição eletrofílica do átomo de flúor presente no grupamento fenílico da posição *meso*. Além disso, pode ocorrer também a interação por meio de ligação covalente entre o grupamento amina e o carbono do anel porfirínico e/ou fenílicos nas posições *meso* desse anel [143,144].

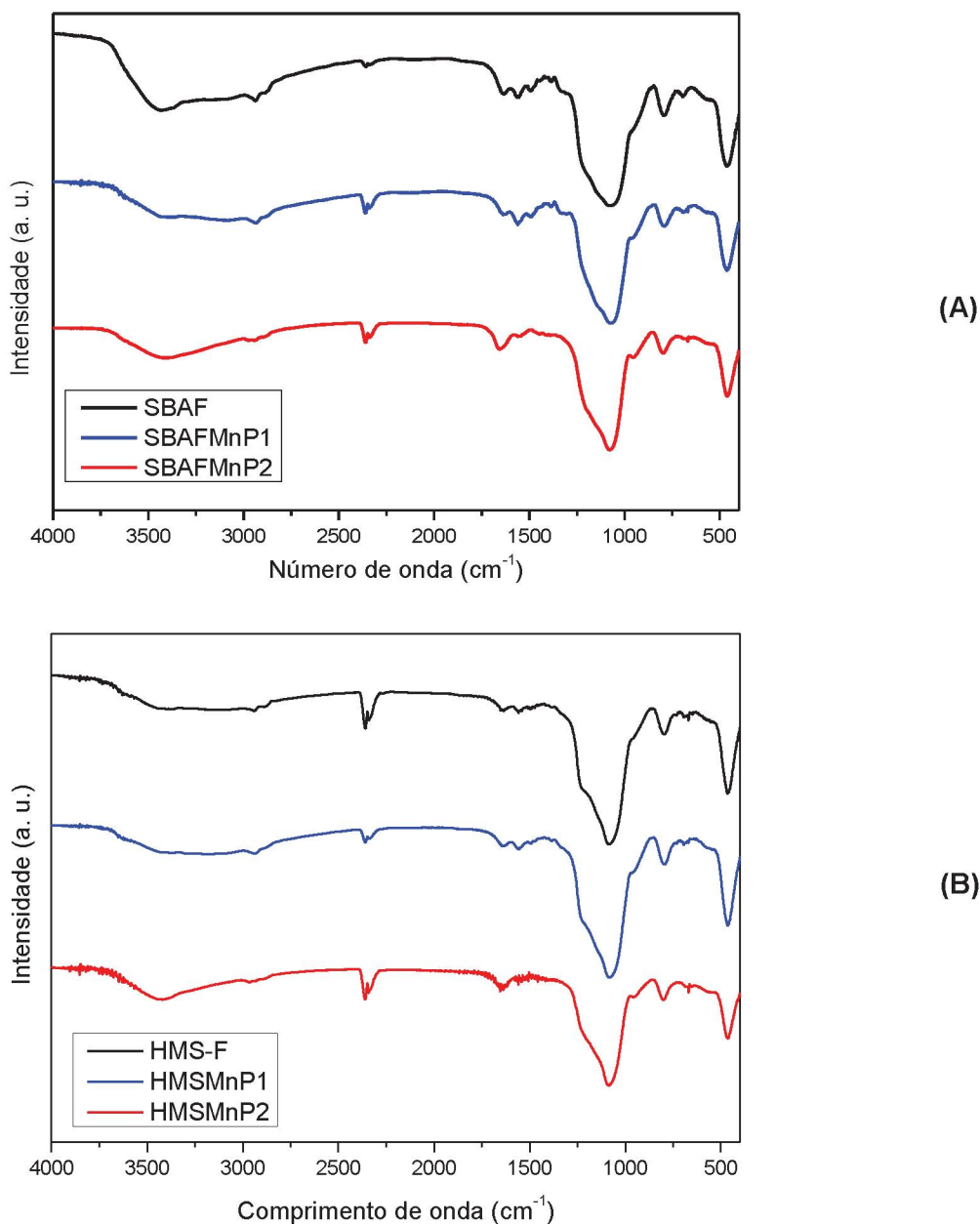


Figura 51: Espectros infravermelho das sílicas **SBA-15** (A) e **HMS** (B) funcionalizadas (linha preta), após imobilização da **MnP1** (linha azul) e do sólido resultante da imobilização da **MnP2** (linha vermelha).

Para a metaloporfirina aniônica **MnP2**, como se trata de uma condição em solvente prótico, espera-se que ocorra a protonação dos grupamentos amina do 3-APTS, ficando esses com carga positivas, possibilitando a formação de interações eletrostáticas entre o suporte e a metaloporfirina aniônica. Além disso, é possível também ocorrer a interação eletrostática da **MnP2** com os grupamentos silanóis protonados da sílica [51,54].

Não se pode inferir a localização das metaloporfirinas imobilizadas na sílica, pois a reação de imobilização não é direcional, sendo assim, pode-se ter metaloporfirinas na parte externa (superfície) e interna (poros) do sólido [51].

Os espectros na região do infravermelho para os sólidos resultantes da imobilização da **MnP1** e da **MnP2** nas sílicas **SBA-15** e **HMS** funcionalizadas são apresentados na **Figura 51A** para a **SBA-15** e **48B** para **HMS** respectivamente.

Devido à baixa concentração das **MnP** nos sólidos (valores de *loading* na faixa de 10^{-5} a 10^{-6} mol g⁻¹, **Tabela 2**), não foi possível observar qualquer alteração espectral que pudesse ser atribuída a imobilização dos complexos nos sólidos, por meio da técnica FTIR [51]. Entretanto, caso as concentrações dos complexos nos suportes fossem apreciáveis eram esperadas bandas principalmente na região entre 1700 e 1300 cm⁻¹, para ambos os sólidos com as **MnP**, característico da presença das manganoporfirinas em 1450 cm⁻¹, 1410 cm⁻¹ e 1400-1350 cm⁻¹, referentes as vibrações das ligações C-H, Si-CH₂ e C-F, respectivamente [137,143].

Para caracterizar o sucesso do processo de imobilização, foram registrados espectros na região do UVVIS para amostra sólida, **Figura 52**.

Os espectros dos sólidos resultantes da imobilização da **MnP1** (**Figura 52**, linha azul) exibem absorção na região de 460 nm, referente a banda Soret dessa metaloporfirina, de acordo com o reportado na literatura para esse tipo de material [38,51]. A diferença de intensidade entre as bandas observadas para os espectros dos sólidos empregando os suportes sílica **SBAF** (**Figura 52A**) e **HMSF** (**Figura 52B**) corrobora o menor grau de funcionalização da sílica **HMS** promovendo menor retenção dos complexos **MnP1** após reação de imobilização (**Figura 52B**).

Resultado semelhante foi obtido para os sólidos oriundos da imobilização da **MnP2**, porém, as bandas nesses sólidos são mais intensas, o que já era esperado devido as diferentes possibilidades de imobilização da **MnP2** nas sílicas a partir de interações eletrostáticas com os grupamentos do agente funcionalizante e os grupamentos silanóis das sílicas (**Figura 52**, linha vermelha). Os resultados são

coerentes com o reportado na literatura para a imobilização das **MP** em sílicas mesopórosas [51,64].

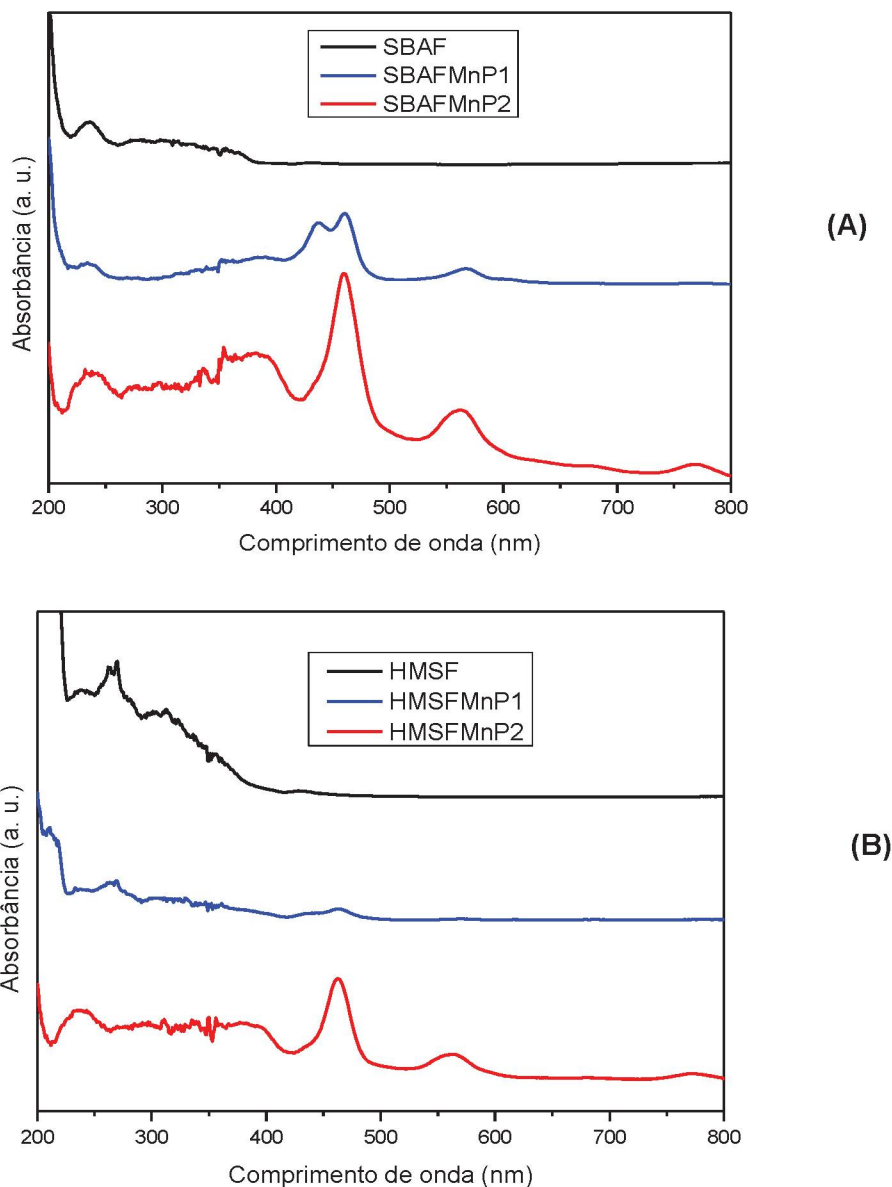


Figura 52: Espectros de UVVIS de sólido das sílicas **SBA-15** (A) e **HMS** (B) funcionalizadas (linha preta), após imobilização da [Mn(TDFPP)] (**MnP1**) (linha azul) e do sólido resultante da imobilização da [Mn(TDFSPP)] (**MnP2**) (linha vermelha).

4.3.2. Imobilização da metaloporfirina [Mn(TDFSPP)] no suporte HDL

É esperado que a imobilização da **MnP2** ocorra por meio de interações eletrostáticas de suas cargas negativas e as cargas positivas-presentes nas lamelas do suporte **HDL** [145].

Realizou-se as análises de difração de raios X do sólido resultante da imobilização da manganesoporfirina aniônica $[\text{Mn}(\text{TDFSP})]$ no suporte **HDL** resultando no sólido **HDLMnP2** (Figura 53).

No difratograma do sólido **HDLMnP2** não é observada alterações nos picos referentes aos planos de difração típicos do sólido de **HDL**. Esse fato sugere que a $[\text{Mn}(\text{TDFSP})]$ provavelmente foi imobilizada na superfície das lamelas do **HDL**, mantendo-se assim, a distância basal típica do composto lamelar contendo o íon intercalante carbonato, sendo o esperado [48]. Alteração no perfil de difração poderia indicar a possível intercalação da **MnP** no espaço interlamelar do **HDL**, porém a intercalação não é um processo esperado nas condições de concentração utilizadas. Para que intercalação fosse favorecida, deveria ser realizada uma esfoliação do sólido lamelar (diminuir o empilhamento lamelar) por maceração ou por alargamento do espaço interlamelar pela inserção de contra-ânions maiores [146]

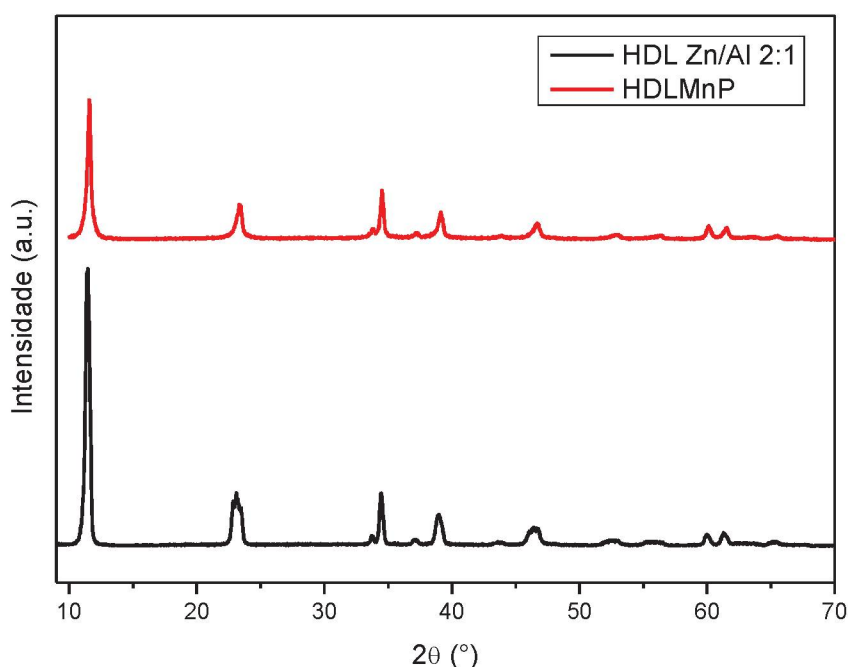


Figura 53: Difratograma de raios X do sólido **HDL** Zn/Al (preto) e do sólido **HDLMnP2** (vermelho).

O espectro na região do UVVIS é um grande indicativo para investigar se houve ou não a imobilização do complexo no sólido lamelar, uma vez que o sólido sem a espécie imobilizada não apresenta absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível (Figura 54, linha preta). No entanto essa ferramenta

espectroscópica não fornece informações sobre o modo de imobilização da metaloporfirina no suporte.

A **Figura 54** (linha vermelha) mostra o espectro UVVIS do sólido resultante do processo de imobilização. Pode-se notar as bandas características da metaloporfirina **MnP2**, indicando que a imobilização de fato ocorreu. A banda em 458 nm referente a banda Soret da metaloporfirina, bem como as bandas Q entre 550 e 780 nm e as bandas de transferência de carga entre manganês(III) e porfirina estão presentes, estando de acordo com o reportado na literatura para esse tipo de imobilização [146].

Ademais, não é observado qualquer deslocamento da banda Soret ou das bandas Q, quando comparado a base-livre, indicando assim que não houve intercalação [146,147], tampouco distorção do anel da metaloporfirina para adequação às cargas do suporte, o que poderia levar a alteração nas propriedades eletrônicas do anel porfirínico, comprometendo sua eficiência catalítica em reações de oxidação, por meio da desestabilização do sistema π do anel porfirínico [147,148].

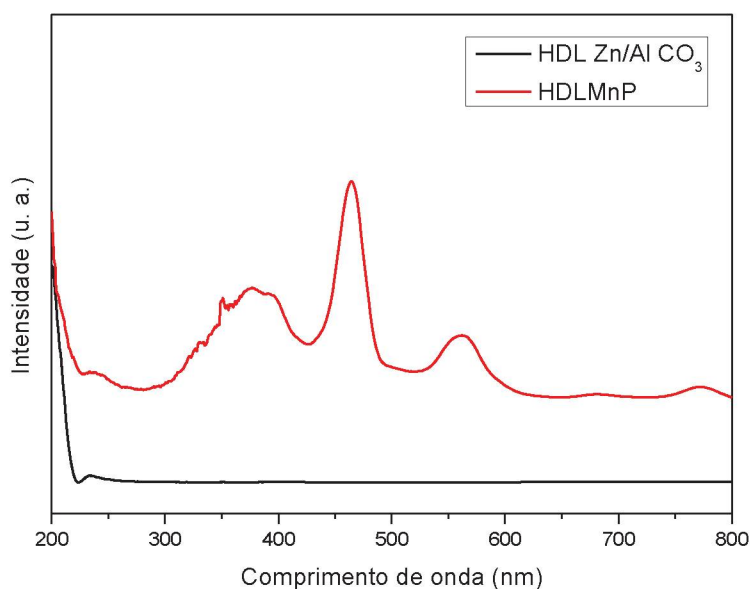


Figura 54: Espectros de UVVIS de amostras sólidas do **HDL** antes (preto) e depois (vermelho) do processo de imobilização da metaloporfirina aniônica [Mn(TDFSPP)] **MnP2**.

Efetuuou-se também a análise espectral na região do infravermelho do sólido **HDLMnP2**, (**Figura 55**). Pelos resultados obtidos não se pôde ter qualquer evidência

da presença da **MnP2** no sólido suporte resultante do processo de imobilização devido à ausência de bandas referentes a **MnP2**, com intensidade suficiente para a sua distinção em relação as bandas observadas para sólido suporte. Esse fato pode estar relacionado ao baixo valor de *loading* determinado para esse sólido (**Tabela 2**) [48].

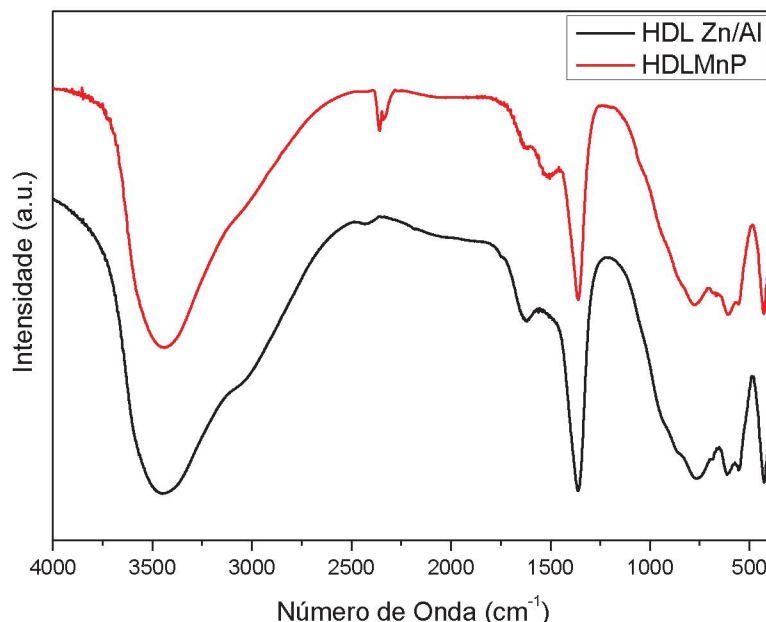


Figura 55: Espectro vibracional na região do infravermelho dos sólidos de **HDL Zn/Al** (preto) e do sólido **HDLMnP** (vermelho).

4.3.3. Imobilização da metaloporfirina [Fe(TDFSPP)] no suporte HNZ

Quando o difratograma obtido para o sólido **HNZFeP2** (**Figura 56**, linha vermelha) é comparado ao difratograma de raios X para o sólido **HNZ** (**Figura 56**, linha preta), não é observado diferença no perfil de difração, indicando, portanto, a não intercalação das espécies metaloporfirinas de ferro **FeP2** mas sim uma imobilização na superfície do sólido, tal como o reportado na literatura por Machado e colaboradores [50].

Realizou-se a análise espectral na região do UVVIS dos sólidos **HNZ** (**Figura 57**, linha preta) e do **HNZFeP2** (**Figura 57**, linha vermelha). Para o primeiro, **HNZ** sem a espécie metaloporfirínica imobilizada, não se evidencia a presença de bandas características desse complexo, o que já era esperado, além do fato do sólido não apresentar absorção eletrônica nessa região do espectro (350 a 750 nm) [50]. Ao passo que, para o sólido catalítico **HNZFeP2**, é observado absorção eletrônica na

região de 414 nm, coerente com o esperado devido a presença da metaloporfirina de ferro **FeP2**, a qual apresenta a banda Soret nessa região, estando de acordo com o reportado na literatura para esse tipo de complexo [50].

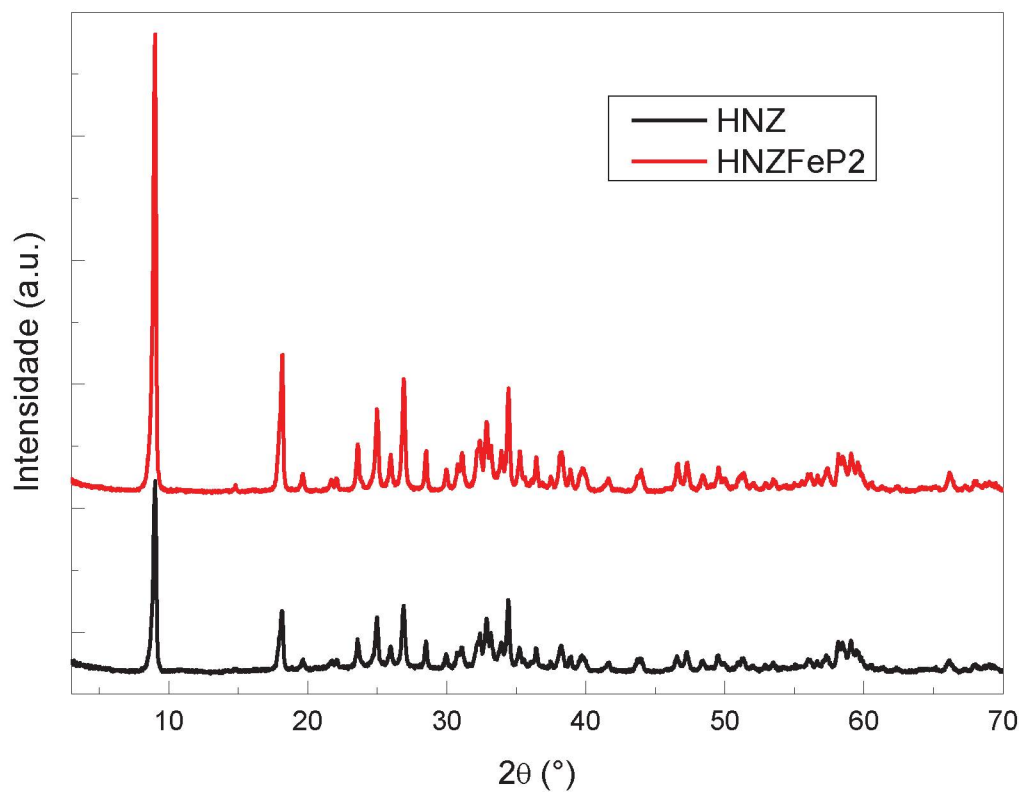


Figura 56: Difratograma de raios X do sólido **HNZ** (preto) e do sólido **HNZFeP2** (vermelho).

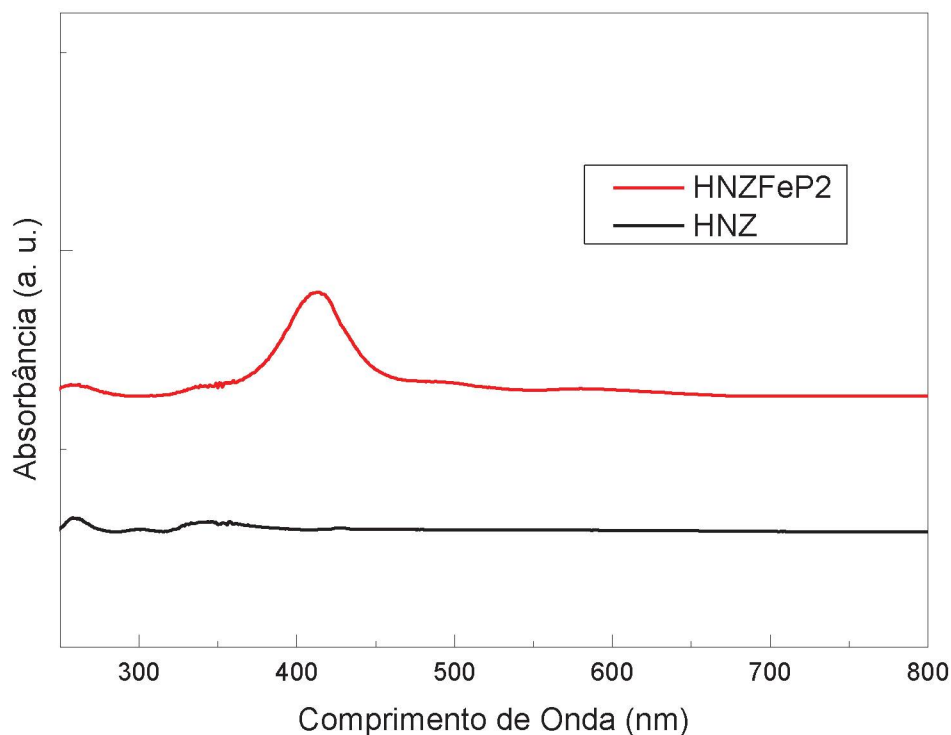


Figura 57: Espectros de UVVIS de amostras sólidas do **HNZ** antes (preto) e depois (vermelho) do processo de imobilização da metaloporfirina **MnP2**.

4.4. Reações catalíticas

Para estudar a atividade catalítica dos sólidos preparados resultantes das imobilizações das metaloporfirinas em **HDL (HLDMnP2)**, **HSL (HNZFeP2)** ou sílicas mesoporosas (**HMSFMnP1**, **SBAFMnP1**, **HMSFMnP2** e **SBAFMnP2**), em reações únicas e posteriormente sequenciais. Iniciou-se essa investigação utilizando os sólidos como catalisadores de reação única de oxidação do cicloexano por ser essa reação já conhecida e bem estabelecida em nosso grupo de pesquisa [38,48,51,149,150].

Para investigar de forma inédita a atividade catalítica dos sólidos baseados em metaloporfirinas imobilizadas em diferentes suportes inorgânicos em reação única de condensação aldólica, empregou-se os sólidos preparados na reação de condensação aldólica dos substratos cicloexanona e acetaldeído.

As reações catalíticas foram previamente executadas de maneira isolada (únicas) para se investigar as condições ideais para as suas execuções empregando os sólidos catalíticos preparados e considerando suas características.

No caso da reação de oxidação do substrato cicloexano, como condição geral de reação, as atividades catalíticas dos sólidos **HDLMnP2**, **HMSFMnP1**, **HNZFeP2**, **SBAFMnP1**, **HMSFMnP2** e **SBAFMnP2**, bem como dos respectivos sólidos sem a imobilização das metaloporfirinas **HDL**, **HMSF**, **SBAF**, **HNZ** (reações controle) foram avaliadas nas condições de quantidade de matéria de 1:50:1000 (catalisador/oxidante/substrato) empregando o substrato cicloexano e o oxidante iodosilbenzeno. As reações foram executadas sob atmosfera inerte de gás argônio, utilizando agitação magnética, por uma hora, condições semelhantes às usadas em outros trabalhos do grupo [51,54,150] mas a 25 e 40 °C, para se verificar se a temperatura afeta de alguma forma a seletividade da reação de oxidação do cicloexano a um dos produtos majoritários (álcool ou cetona) (**Figura 58**) [151]. Tal estudo a temperatura mais elevada nunca foi realizado no nosso grupo de trabalho.

Inicialmente, nesse estudo utilizou-se o solvente acetonitrila, pois este é inerte na reação de oxidação e, para a catálise em meio homogêneo, os substratos são solúveis, favorecendo o processo catalítico [36,152].

Nas reações de condensação, de forma ainda preliminar, as reações foram realizadas na proporção de quantidade de matéria de 1:2 cicloexanona/acetaldeído, pois como reportado na literatura [106], essa é uma proporção que favorece melhores rendimentos na obtenção dos produtos oriundos da condensação cruzada entre os substratos. Inicialmente, as condições empregadas foram de 8 h, atmosfera inerte de gás argônio, agitação magnética, 55 °C e na presença do sólido catalítico (**HDLMnP2**, **HMSFMnP1MnP1**, **HNZFeP2**, **SBAFMnP1**, **HMSFMnP2** e **SBAFMnP2**). Similarmente a reação de oxidação do cicloexano, foram feitas reações controle empregados como catalisadores os sólidos suporte sem a presença da **MnP1** ou **MnP2** (**HDL**, **HMSF**, **SBAF** e **HNZ**).

4.4.1. Reação de oxidação de substratos orgânicos

O cicloexano foi escolhido como substrato modelo para a reação devido a formação única nas reações catalíticas empregado metaloporfirinas de dois produtos majoritários o cicloexanol e a cicloexanona [153] (**Figura 58**), sendo o último produto desejado para realizar a segunda etapa (condensação) de uma idealizada reação sequencial quando se deseja empregar o sólido catalítico em um estudo de reação sequencial *one-pot* (**Figura 59**)

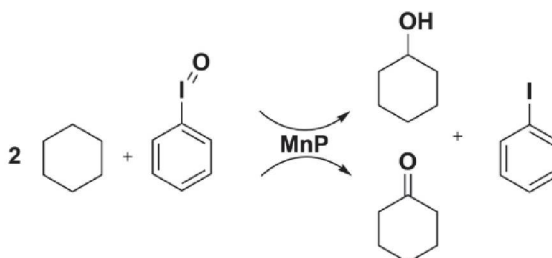


Figura 58: Esquema representativo da reação de oxidação do cicloexano a partir do PhIO catalisada por uma metaloporfirina.

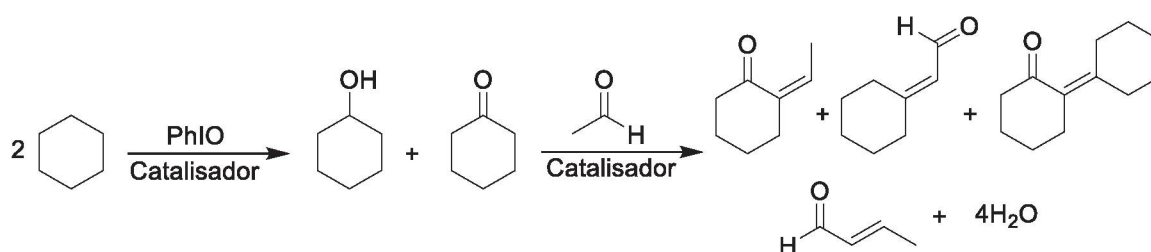


Figura 59: Esquema representativo da reação sequencial idealizada nesse trabalho.

Realizou-se, preliminarmente, a reação de oxidação do cicloexano em duas temperaturas distintas: 25 e 40 °C, como já mencionado, para verificar se o aumento de temperatura favorece a seletividade da reação para a cicloexanona, visto que a temperatura ambiente, nosso grupo tem mostrado que diferentes metaloporfirinas em solução ou imobilizadas apresentam ampla seletividade para o álcool [51,146,154]. No entanto, Guo e colaboradores [151] reportaram um estudo em relação a reação de oxidação do cicloexano catalisadas por metaloporfirinas de cobalto, ferro e manganês, separadamente, sob temperaturas mais elevadas e na presença de oxigênio, onde observaram que se pode aumentar a seletividade para a cicloexanona frente ao cicloexanol (razão cicloexanol/cicloexanona < 1) com o aumento da temperatura, além de maior conversão do total de cicloexano a essa cetona.

Ainda nesse contexto, buscou-se favorecer a formação da cetona por meio da diminuição da quantidade de substrato cicloexano usada na reação de oxidação. Nesse sentido, além das reações empregando a proporção em quantidade de matéria catalisador/oxidante/substrato de 1:50:5000, comumente adotada em nosso grupo [150], foi empregado também a relação 1:50:1000, para que o álcool formado pudesse competir com o substrato e pudesse também ser reoxidado à cetona. A redução do substrato pode facilitar o encontro da molécula de álcool com a espécie

ativa da metaloporfirina [19] pelo menos, localmente nas vizinhanças de um catalisador imobilizado em um suporte. De fato, a seletividade para cetona já foi observado em nosso grupo quando a ferroporfirina [Fe(TDCSPP)] foi imobilizada em um hidroxissal nitrato de zinco e empregado como catalisador na reação de oxidação do cicloexano com PhIO na proporção 1:20:2000 (catalisador/oxidante/substrato), no qual se obteve 70% de rendimento para cicloexanona, baseado na quantidade de PhIO inicial, e apenas 2% para o cicloexanol [50].

A **Tabela 7** resume as condições empregadas nesse estudo catalítico. A metaloporfirina **MnP2** foi utilizada em reações de oxidação em solução (catálise homogênea) e em catálise heterogênea imobilizada no sólido **HDL**.

Tabela 7: Condições das reações de oxidação do cicloexano realizadas^a.

Reações de oxidação do cicloexano a 25 e 40 °C			
1	2 ^b	3 ^c	4 ^b
HDL MnP2	HDL	MnP2	PhIO
PhIO	PhIO	PhIO	-

^aCondições: 1:50:5000 (catalisador/oxidante/substrato), atmosfera de argônio, agitação magnética e na ausência de luz. Realizou-se reações nessas condições em duas temperaturas: 25 e 40 °C.

^bReações controle. ^cCatálise homogênea.

Como reportado em outros trabalhos realizados no grupo e por outros grupos de pesquisa [38,51,54, 145,155,156], espera-se que a metaloporfirina catalise a reação de oxidação por meio de um mecanismo de reação envolvendo um intermediário de alta valência [157], como espécie catalítica ativa denominada de manganil(IV)porfirina π -cátion radical ($^{+}\text{PMn(IV)=O}$ ou formalmente PMn(V)=O) (**Figura 60**, etapa 1) resultante da reação de um doador de oxigênio, por exemplo o iodosilbenzeno, e a Mn(III)P . Essa espécie é capaz de promover a oxidação da ligação C-H do cicloexano, levando a formação do cicloexanol (**Figura 60**, etapa 2), podendo o álcool ser reoxidado a cicloexanona (**Figura 60**, etapa 3), ao encontrar uma nova espécie catalítica ativa [9,157–160], como ilustrado na **Figura 60**.

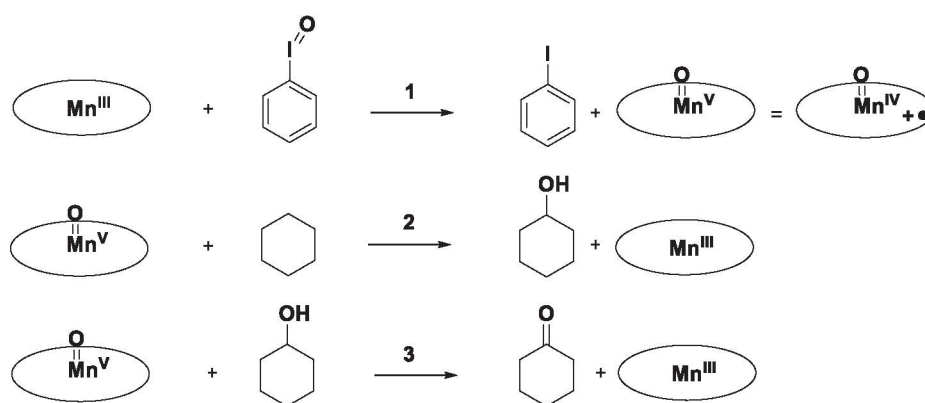


Figura 60: Esquema representativo da formação do complexo de alta valência (1) atribuído como espécie catalítica na reação de oxidação de substratos e sua atuação na oxidação do cicloexano (2) ao álcool e na oxidação do cicloexanol a cicloexanona (3).

Os resultados obtidos para a reação de oxidação do cicloexano utilizando os sólidos **HDLMnP2** e **HDL** a 25 e 40 °C são exibidos na **Figura 61**.

A **Figura 61** mostra que quando a **MnP2** é usada como catalisador em processo homogêneo, tanto a 25 quanto a 40 °C, a reação é amplamente seletiva para o produto álcool e, ao contrário do que se esperava [151], em maior temperatura a seletividade aumenta para o primeiro produto que passa de 15/2 (% álcool/% cetona) a 25 °C para 30/2 a 40 °C.

Como comentado, Guo e colaboradores reportam a seletividade para cetona, na oxidação do cicloexano, empregando metaloporfirinas como catalisadores, cujas condições foram a 100 °C, catálise homogênea, na ausência de solvente, utilizando-se o oxigênio atmosférico como oxidante, a pressões de 0,4 a 1,0 MPa, empregando metaloporfirinas de primeira geração [151]. Provavelmente, nas condições empregadas por esses autores a maior temperatura favoreceu a formação de espécies radicalares que favorecem a formação do produto cetona.

Além disso, em outro trabalho, reportado por Murahashi e colaboradores [161], utilizando metaloporfirinas em meio homogêneo, a temperatura de 70 °C, na presença de oxigênio atmosférico, pressão atmosférica, acetato de etila como solvente e na presença de acetaldeído, foi observado resultado de seletividade semelhante, com rendimento para cetona de até 78% utilizando uma metaloporfirina de rutênio.

Portanto, o não aumento de seletividade para cetona pode estar atrelada as menores temperaturas utilizadas nas reações frente aquelas reportadas na literatura [151, 161], além do emprego do doador de oxigênio iodosilbenzeno e atmosfera de gás argônio, que favorece a formação da espécie catalítica manganil(IV)porfirina π -cátion que leva majoritariamente ao produto álcool.

Quando imobilizada em **HDL** (catálise heterogênea), as reações empregando o sólido catalítico resultante da imobilização da **MnP2** apresentaram maiores rendimentos frente aquelas em condições homogênea, o que pode estar relacionado a proteção adicional, proporcionado pela imobilização, frente a reações paralelas que possam comprometer a eficiência catalítica da metaloporfirina além de, principalmente minimizar efeitos de baixa solubilidade dessa **MnP** no meio solvente da reação.

As reações de catálise heterogênea mostram maior seletividade para o produto cicloexanol, com a relação cicloexanol/cicloexanona de 10, sendo formado

aproximadamente 50% de álcool e 5% de cetona para a temperatura de 40 °C. Observa-se, ainda, aproximadamente a mesma relação álcool/cetona para a reação realizada a 25 °C, entretanto com 40% de álcool e 4% de cetona, ou seja, menor eficiência catalítica.

Quando se analisa o resultado da catálise homogênea, observa-se a mesma seletividade para álcool frente a cetona, mantendo-se, assim como na catálise heterogênea, a proporção álcool/cetona de aproximadamente 10, porém analisando os rendimentos de cada produto, observa-se 30% de álcool e 3% de cetona e, portanto menor eficiência catalítica em comparação a catálise homogênea realizada a 40 °C onde se observa 15% de álcool e 2% de cetona.

Para a reação controle empregando o sólido lamelar **HDL** e para a reação controle empregando apenas o oxidante PhIO, nota-se, aproximadamente, o mesmo rendimento para álcool a 40 °C, de 5% e, para a reação a 25 °C, de 4%. Para cetona, observa-se aproximadamente 1% a mais de produto formado quando na reação controle empregando apenas o oxidante, frente a reação controle utilizando o sólido **HDL**.

Conclui-se, portanto, ao se comparar os resultados das reações controle com aqueles empregando **MP** que de fato a metaloporfirina desempenha papel fundamental como espécie catalítica nas reações de oxidação de cicloexano, assim como o observado na literatura para reações que empregam essa espécie de catalisador na oxidação do substrato em questão [51,54,150].

Entretanto, como a seletividade para o álcool foi mantida em qualquer das condições preliminares investigadas, como é comportamento clássico empregando **MP**, fez-se necessário investigar a reação em outras condições que pudessem vir a favorecer a seletividade para a cicloexanona, sendo assim a redução da proporção molar oxidante/substrato, tal como reportado na literatura [50,51] foi tentada.

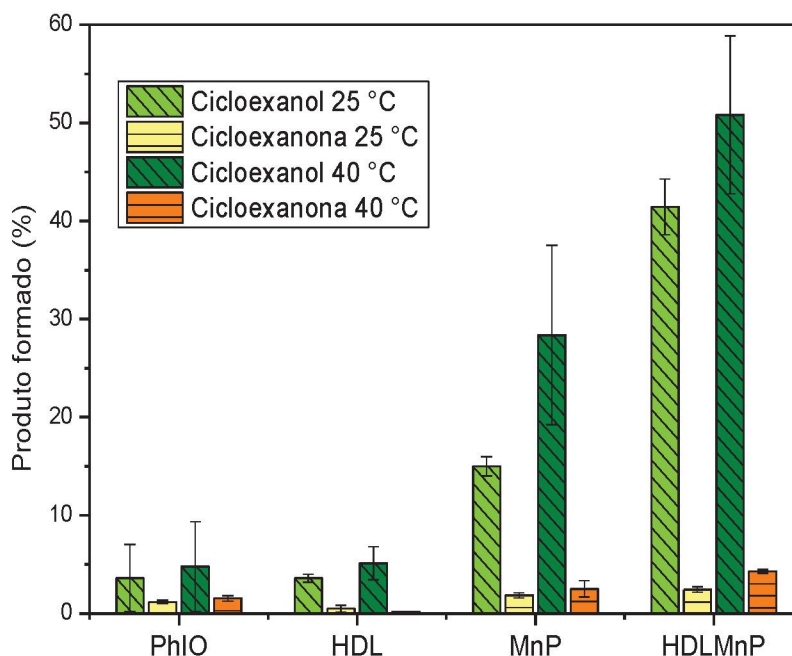


Figura 61: Resultados catalíticos para a reação de oxidação do cicloexano a 40 °C e 25 °C, atmosfera de argônio, agitação magnética, na ausência de luz, empregando a proporção molar 1:50:5000 (catalisador/oxidante/substrato).

Como não se observou, no estudo preliminar, alteração da seletividade de cicloexanol para cicloexanona na reação de oxidação do cicloexano utilizando os sólidos **HDL** e **HDLMnP**, com alteração da temperatura, realizaram-se as reações com os demais sólidos preparados na temperatura de 25 °C, utilizando a proporção molar 1:50:1000. As reações realizadas estão resumidas na **Tabela 8**.

A **Figura 62** exibe os resultados obtidos utilizando os sólidos preparados nesse trabalho (**Tabela 2**) bem como os resultados obtidos na catálise homogênea e nas reações controle.

Todas as reações controles realizadas na ausência de metaloporfirinas exibem menores rendimentos para os produtos cicloexanol e cicloexanona quando comparada as reações utilizando os complexos como catalisadores (**Tabela 8**, reações 1 a 5 e **Figura 62**). Observa-se rendimentos inferiores a 5% para a cicloexanol e 2,5% para cicloexanona no caso das reações controles, sendo coerente com o reportado em literatura [50,51,150].

Tabela 8: Condições das reações de oxidação do cicloexano realizadas a 25 °C^a.

Reação	Catalisador
1	REAÇÃO CONTROLE SEM CATALISADOR APENAS SUBSTRATO +PHIO
2	REAÇÃO CONTROLE: HDL /OXIDANTE/SUBSTRATO
3	REAÇÃO CONTROLE: SBAF /OXIDANTE/SUBSTRATO
4	REAÇÃO CONTROLE: HMSF /OXIDANTE/SUBSTRATO
5	REAÇÃO CONTROLE: HNZ /OXIDANTE/SUBSTRATO
6	CATÁLISE HOMOGÊNEA: MnP1 /OXIDANTE/SUBSTRATO
7	CATÁLISE HOMOGÊNEA: MnP2 /OXIDANTE/SUBSTRATO
8	CATÁLISE HOMOGÊNEA: FeP2 /OXIDANTE/SUBSTRATO
9	CATÁLISE HETEROGÊNEA: HMSFMnP1 /OXIDANTE/SUBSTRATO
10	CATÁLISE HETEROGÊNEA: SBAFMnP1 /OXIDANTE/SUBSTRATO
11	CATÁLISE HETEROGÊNEA: HMSFMnP2 /OXIDANTE/SUBSTRATO
12	CATÁLISE HETEROGÊNEA: SBAFMnP2 /OXIDANTE/SUBSTRATO
13	CATÁLISE HETEROGÊNEA: HDL MnP2/OXIDANTE/SUBSTRATO
14	CATÁLISE HETEROGÊNEA: HNZ FeP2/OXIDANTE/SUBSTRATO

^aCondições de reação: atmosfera de argônio, agitação magnética e na ausência de luz, 25 °C, sendo 1:50:1000 (catalisador/oxidante/substrato) para as reações 1-4, 6-7 e 9-13. Para as reações 5, 8 e 14, empregou-se 1:20:2000 (catalisador/oxidante/substrato).

Quando os sólidos sem **MP** foram utilizados como catalisadores (controle da catálise heterogênea) se observa que a sílica mesoporosa **HMSF** desempenhou o melhor rendimento para os produtos cicloexanol e cicloexanona, com menor razão cicloexanol/cicloexanona frente aos demais sólidos. Para a sílica mesoporosa **SBA-15** observou-se seletividade apenas para o álcool, com rendimento de aproximadamente 5%, similar ao observado para o composto lamelar **HDL**. O sólido **HNZ** exibiu rendimentos inferiores a 2% para cicloexanol e 1% para cicloexanona.

As reações de catálise homogênea (reação 6-8, **Tabela 8**) mostraram maiores rendimentos para os produtos esperados frente às reações controles, exibindo a atividade catalítica das metaloporfirinas na reação de oxidação do substrato cicloexano. Além disso, as três metaloporfirinas exibiram maior seletividade para cicloexanol frente a cicloexanona, como reportado na literatura [50,51,150].

A metaloporfirina **MnP1**, no entanto, mostrou maiores rendimentos para os produtos álcool e cetona se comparado às metaloporfirinas **MnP2** e **FeP2**. Tal fato pode ser relacionado a uma maior resistência dessa **MP** (atribuída as substituintes dos anéis fenílicos presentes na sua estrutura quando comparada as metaloporfirinas sulfonadas, **MnP2** e **FeP2**) às reações secundárias que podem inativar o complexo na oxidação do substrato [162]. Além disso, na catálise homogênea, a metaloporfirina **FeP2** apresentou maior rendimento para os produtos (20% de álcool e 7% de cetona) se comparado a **MnP2** (10% de álcool e 1%). Esse resultado é diferente do observado por Ucoski *et al.* [19] na oxidação do cicloexano, onde utilizando uma **MnP** em meio homogêneo resultou em 27% de álcool e 8% de cetona, enquanto que ao utilizar uma **FeP**, observou-se 4% de álcool e nenhuma conversão para cetona.

Diferente da catálise homogênea, na catálise heterogênea (reações 9-14, **Tabela 8**), os sólidos contendo a **MnP2** imobilizada apresentaram maiores rendimentos frente as reações empregando sólidos contendo a **MnP1**. Esse fato pode estar associado a maior estabilidade dessa **MP** quando imobilizada, tornando-a mais ativa e resistente nas reações catalíticas além do fato de que a imobilização faz com que os sítios isolados do complexo imobilizados no sólido evitem a possibilidade de ocorrerem reações bi-moleculares que possam contribuir para a destruição da **MP**.

Além disso, na catálise heterogênea para as reações realizadas com os sólidos catalíticos contendo **MP** imobilizadas (reações 9-14, **Tabela 8**), são observados maiores rendimentos que a catálise homogênea, com exceção do sólido **HMSFMnP1**, sugerindo que o sólido suporte além de deixar os catalisadores independentes de problemas de falta de solubilidade no meio de reação, podem oferecer também, como já comentado, uma proteção adicional para as espécies metaloporfirínicas frente as interações bi-moleculares que podem ocorrer em solução. Entretanto, assim como nas reações empregando apenas as metaloporfirinas, observou-se maior seletividade para o cicloexanol frente à cicloexanona.

A reação realizada com o sólido **HMSFMnP1** apresentou menor rendimento que as reações empregando os demais sólidos catalíticos e que a catálise homogênea com a respectiva metaloporfirina **MnP1** em solução. Esse resultado sugere que o modo de imobilização dessa **MP** nesse sólido seja diferente dos

demais sólidos e **MP**. Nesse sólido a metaloporfirina **MnP1** pode estar axialmente coordenada aos grupamentos amino, oriundo da funcionalização de **HMS** com 3-APTS, e essa coordenação axial ao centro metálico da metaloporfirina **MnP1** pode limitar sua atividade catalítica na reação de oxidação do substrato cicloexano.

Independente dos catalisadores empregadas na reação de oxidação de cicloexano os resultados apresentados mostraram seletividade para o álcool frente à cicloexanona. Os valores de seletividade, a partir da razão cicloexanol/cicloexanona, são de, aproximadamente: 30%, 35%, 40%, 80% e 90%, para os sólidos **HMSFMnP1**, **SBAFMnP1**, **HMSFMnP2**, **SBAFMnP2** e **HDLMPnP2**, respectivamente. Dentre esses sólidos catalíticos, a sílica mesoporosa **SBA-15** com a metaloporfirina **MnP2**, **SBAFMnP2**, foi o sólido que apresentou maior rendimento. Tal sólido, dentre os sólidos utilizados, apresentou maior resultado de área superficial (**Tabela 4**) sugerindo que tal fato pode estar contribuindo positivamente para rendimento apresentado por esse sólido.

Entretanto, novamente, os resultados obtidos para todos os sólidos catalíticos, incluindo o **HNZFeP2**, mostram seletividade para o álcool, o qual, no escopo desse trabalho, não era o pretendido, uma vez que se deseja a formação de mais cicloexanona para que se pudesse utilizar o produto dessa reação única de oxidação de cicloexano como substrato na reação única seguinte, a reação de condensação aldólica de cetona com acetaldeído, para compor, então, a reação sequencial tandem assistida.

Em um trabalho reportado recentemente por Machado *et al.* [50], foi observado uma maior seletividade para o produto cicloexanona quando um sólido resultante da imobilização de FeP2 em **HNZ** foi empregado como catalisador na oxidação de cicloexano, com rendimentos de até 40% para esse produto e menores que 1% para o cicloexanol. No entanto, quando o sólido **HNZFeP2**, preparado em condições semelhantes as reportadas [50] foi utilizado como catalisador (reação 14, **Tabela 8**, **Figura 59**) mostraram maior rendimento de álcool (60% de cicloexanol e 5% de cicloexanona) com a razão cicloexanol/cicloexanona = 10. Embora ainda não se possa explicar tal diferença de comportamento catalítico, tal resultado sugere que pequenas mudanças na preparação do sólido catalítico **HNZFeP2** bem como sutis diferenças nas condições de reação catalítica empregadas, podem ter levado as diferenças na seletividade.

A seletividade para o cicloexanol apresentada para esse e os demais sólidos preparados nesse trabalho, de forma geral, segue o mesmo comportamento observado para as metaloporfirinas reportado na literatura e também para as **MnP1**, **MnP2** e **FeP2** em meio homogêneo ou heterogêneo aqui apresentadas, porém o sólido **HNZFeP2** exibe maiores rendimentos, aproximadamente 60% de cicloexanol e 5% de cicloexanona dentre todos os catalisadores.

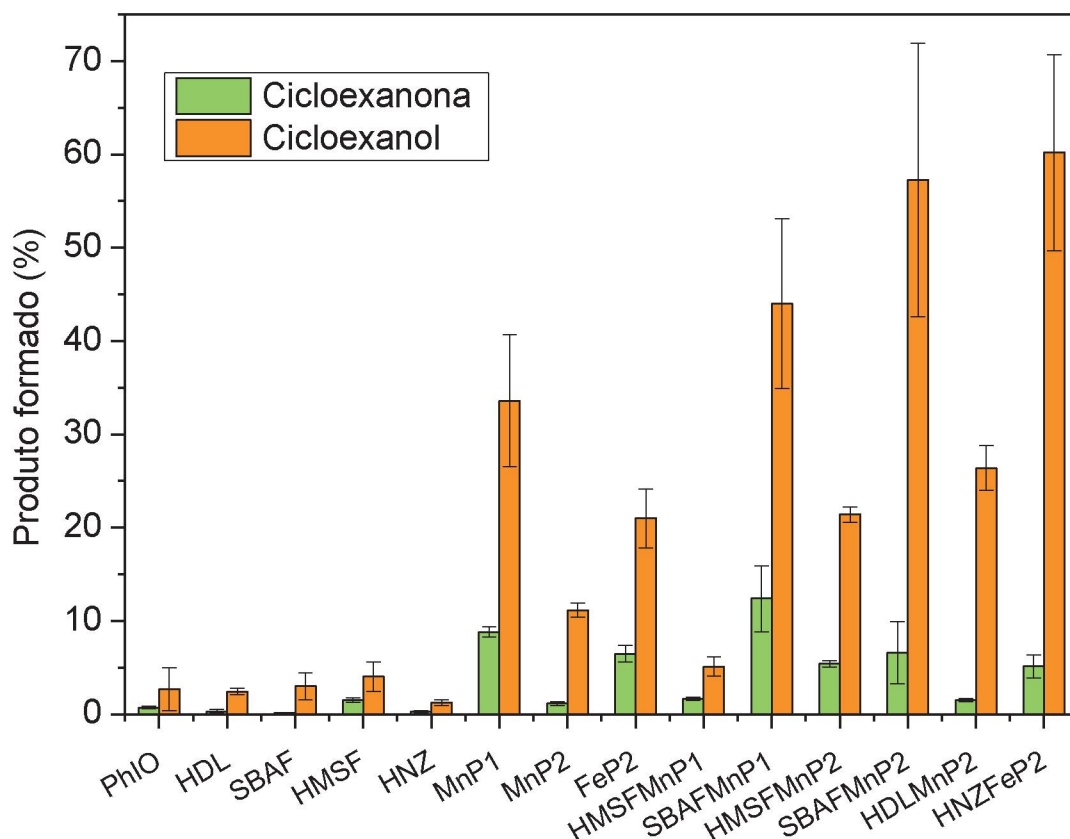


Figura 62: Resultados catalíticos para a reação de oxidação do cicloexano a e 25 °C, empregando os sólidos preparados nesse trabalho.

4.4.2. Reação de condensação aldólica

A reação de condensação aldólica pode se dar por meio de duas vias, a cruzada e a autocondensação. A condensação aldólica cruzada se processa partir de duas moléculas distintas, gerando os produtos de estrutura **C1** e **C3** (**Figura 63**), que em geral são obtidos em menor quantidade, enquanto que na segunda via, a de autocondensação, tem-se a reação entre duas moléculas iguais, levando a formação de produtos majoritários, nesse caso representados pelas estruturas **C2** e **C4**

(Figura 63). Tal expectativa de produtos se dá a partir da presença de dois diferentes compostos carbonílicos enolizáveis [87].

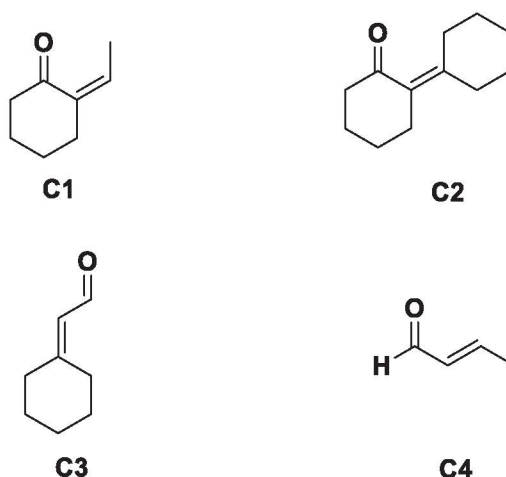


Figura 63: Representação dos possíveis produtos esperados da reação de condensação aldólica entre ciclohexanona e acetaldeído. Sendo **C1** e **C3** produtos da condensação cruzada, enquanto **C2** e **C4** são produtos de autocondensação.

Nessa classe de reação, esperava-se que o íon metálico da metaloporfirina pudesse agir como ácido de Lewis, como observado na literatura [31,33,86].

Recentemente, Oveisi e colaboradores reportaram a atuação de uma metaloporfirina de ferro(III) como ácido de Lewis na metanólise de abertura de anel do óxido de estireno e em outras reações [33].

Zou e colaboradores atribuíram a atividade catalítica de um MOF (*metal organic framework*) composto por metaloporfirinas de Zn(II) e Fe(III), ao sinergismo entre os íons metálicos das metaloporfirinas como ácidos de Lewis na condensação de vários nitrobenzaldeídos e cetonas [31].

Ademais, Ema e colaboradores utilizaram uma Mg(II)-porfirina como ácido de Lewis na reação de formação de um carbonato cíclico a partir de um epóxido e dióxido de carbono [86].

Além disso, na idealização de um catalisador para reações sequenciais envolvendo as reações únicas de oxidação do alcano a cetona e condensação da cetona com aldeído, espera-se que as **MP** atuem como catalisadores de oxidação além de, sinergisticamente com os suportes lamelares onde estão imobilizadas, **HDL** ou **HNZ**, que podem apresentar atividade catalítica por meio dos sítios básicos de Brönsted, atribuídos às hidroxilas presentes na superfície das lamelas, possam atuar

como catalisadores nas reações de condensação em temperaturas superiores a 50 °C e com melhores conversões a 100 °C [106].

Tal expectativa está baseada em exemplos presentes na natureza, onde são encontradas as enzimas Aldolases que podem desempenhar dois tipos de reações que se processam por meio da Base de Schiff (mecanismo Aldolase I) e metalaldolase (mecanismo Aldolase II) [163]. Essas enzimas recebem o nome de Aldolase pois uma das funções que desempenham é a catálise de reações de adição de carbonos a carbonilas de aldeídos e cetonas, ou seja, reação de condensação aldólica. Na estrutura dessas enzimas estão presentes sítios com acidez de Lewis oriundos do Zn^{2+} e grupamentos funcionais que apresentam basicidade de Brönsted [163].

O mecanismo desenvolvido pela enzima Aldolase (mecanismo Aldolase II) consiste na ligação do metal com a carbonila do aldeído, ativando-o, enquanto que os sítios básicos são responsáveis por desprotonar o carbono alfa da cetona. O enolato formado a partir da cetona ataca o carbono deficiente de elétrons do aldeído, que posteriormente sofre desidratação com a formação da ligação C=C [163,164].

Baseado no mecanismo aldolases II, quando uma metaloporfirinas é proposta como catalisador de reações aldol, espera-se que atue como ácido de Lewis, ligando-se ao oxigênio da carbonila, contribuindo para a retirada da densidade eletrônica por efeito indutivo, tornando-a suscetível a ataques nucleofílicos [165], como exemplificado na **Figura 64**.

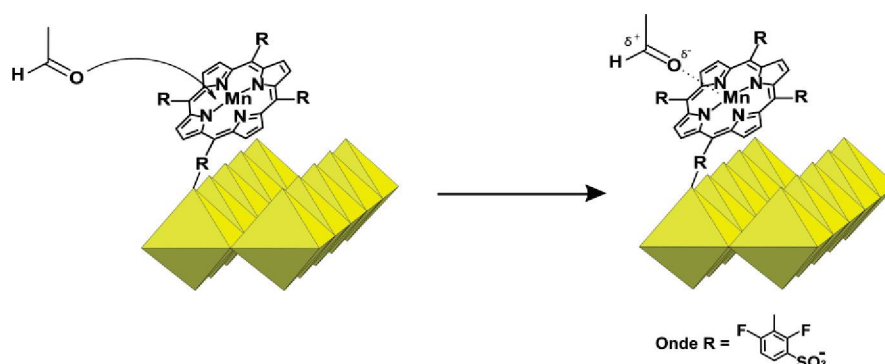


Figura 64: Esquema representativo proposto para ligação metal-oxigênio entre uma metaloporfirina imobilizada em HDL e uma molécula de substrato acetaldéido onde a metaloporfirina atua como ácido de Lewis.

Por outro lado, o íon enolato pode ser formado a partir da abstração de um átomo de hidrogênio alfa da cetona, pela ação das hidroxilas presentes na superfície das lamelas do **HDL**, como representado na **Figura 65** [166,167], em um típico mecanismo desencadeado por base de Brönsted.

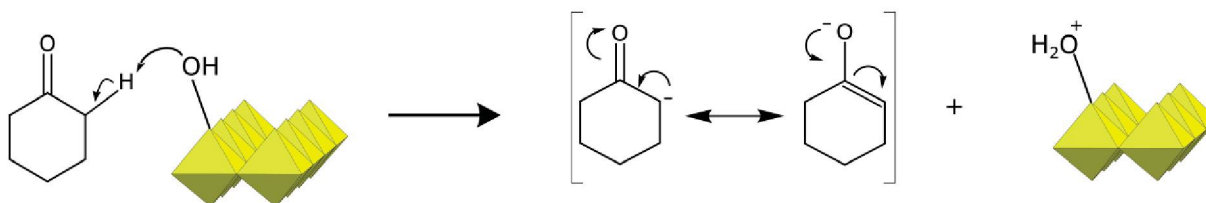


Figura 65: Esquema representativo proposto para desprotonação do hidrogênio do carbono alfa a carbonila pelo sítio básico do **HDL**.

Dessa forma, esse enolato formado poderia atuar como nucleófilo, atacando o carbono da carbonila do substrato ligado ao centro metálico da metaloporfirina, gerando o produto da reação aldol, para posterior formação do produto de condensação aldólica, como representado na **Figura 66**.

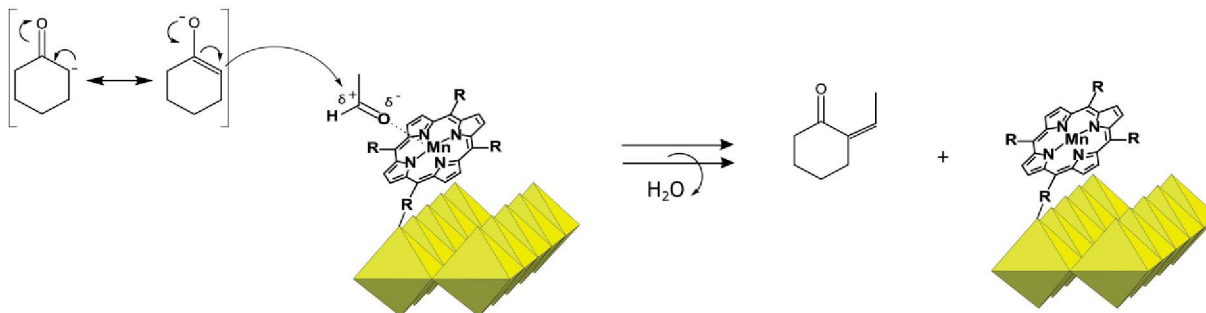


Figura 66: Esquema representativo da formação da ligação C-C entre cetona e aldeído, levando a formação do produto de condensação.

No caso das sílicas mesoporosas **SBA-15** e **HMS** funcionalizadas, tem-se a expectativa de que os grupamentos aminos, oriundos da funcionalização com o agente funcionalizante 3-APTS, sejam responsáveis por atuar como base de Brönsted, removendo um próton de um composto carbonílico, por exemplo, do acetaldeído, para a formação do íon enolato, enquanto que os grupos silanóis presentes na superfície da sílica promovem a ativação, por meio de ligação de

hidrogênio, de um segundo composto carbonílico, como a ciclohexanona, seguido da formação da ligação C-C, levando a obtenção do produto aldol, **Figura 67** [68].

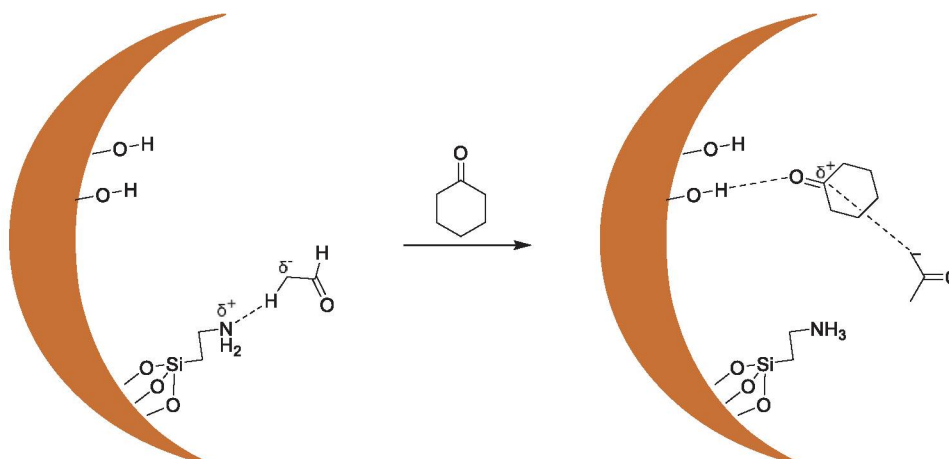


Figura 67: Esquema representativo do processo de desprotonamento do hidrogênio alfa do acetaldeído, seguido da ativação da carbonila da ciclohexanona, ocorrendo a ligação C-C entre cetona e aldeído, levando a formação do produto aldol, adaptado da referência 68.

Em uma segunda etapa, portanto, há a restauração do grupamento amina, bem como do grupamento silanol presente na sílica mesoporosa, pela transferência de próton do grupo NH₃⁺ para o oxigênio do grupo silanol que havia transferido seu próton para a molécula de acetaldeído, **Figura 68**.

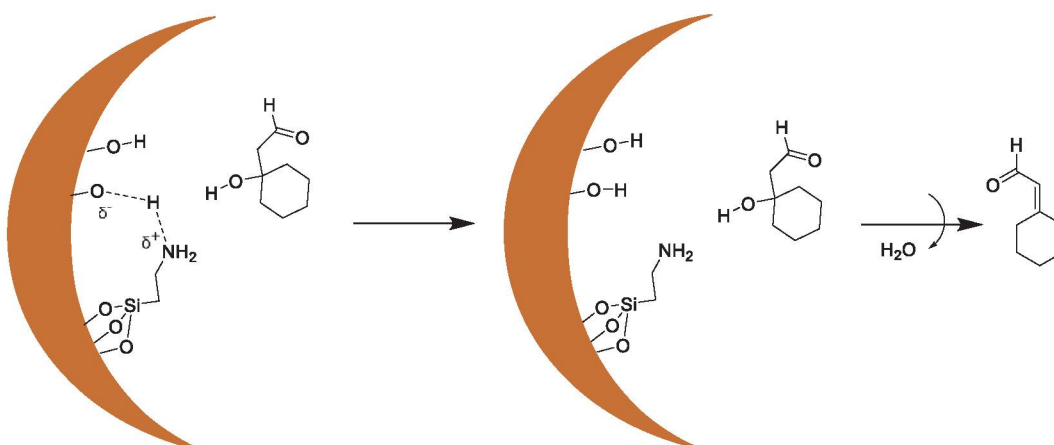


Figura 68: Esquema representativo do processo de restauração da amina e grupo silanol da sílica funcionalizada, seguida da condensação do produto aldol levando a formação do produto de condensação aldólica, adaptado da referência 68.

No caso dos sólidos catalíticos que possuem as sílicas mesoporosas como suporte, espera-se que a metaloporfirina atue de modo semelhante ao representado para o sólido suporte lamelar, como representado na **Figura 64**.

O híbrido de ressonância enolato é mais susceptível a ocorrer a partir da estrutura da cicloexanona por (I) efeito estatístico (já que o composto possui dois carbonos alfa carbonila) e (II) uma vez que esse composto possui grupamentos alquílicos, os quais por efeito indutivo, estabilizam a estrutura do híbrido formado. Além disso, o composto carbonílico mais propício a sofrer ataque nucleofílico é o acetaldeído. Esse composto possui apenas um grupamento alquílico capaz de doar densidade eletrônica para o carbono carbonílico sendo que, quando comparado a cicloexanona, a carbonila apresenta maior caráter eletrofílico. [87].

Nesse trabalho foram realizadas reações preliminares de tentativa de condensação aldólica entre a cicloexanona e o acetaldeído, empregando apenas o sólido **HDLMnP2**. As reações preliminares foram realizadas com esse sólido por ter sido sintetizado e devidamente caracterizado antes dos demais.

As condições empregadas foram as mais brandas possíveis (relação em quantidade de 1:5000:10000 de catalisador/cicloexanona/acetaldeído, na ausência de solvente a 25 °C. Além disso, foram realizadas também reações controle na ausência do catalisador **HDLMnP2**.

Nessas condições, na presença e ausência do catalisador **HDLMnP2**, os produtos esperados (conforme **Figura 63**) de condensação não foram observados, além de não terem sido observados os produtos intermediários à condensação aldólica, que seriam os produtos aldol, **Figura 69**.

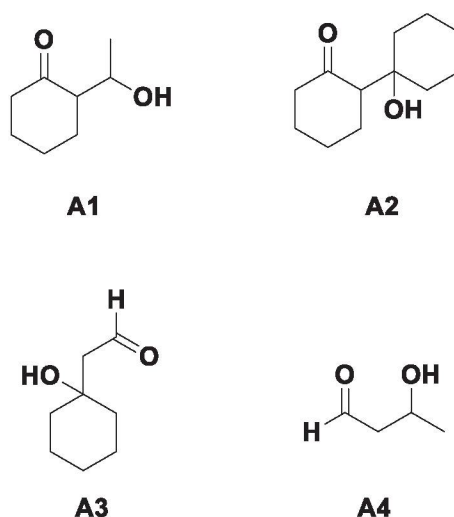


Figura 69: Representação dos possíveis produtos esperados da reação de adição aldólica entre ciclohexanona e acetaldeído.

Quando as reações foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-MS), não foram observados picos correspondentes aos íons moleculares dos possíveis produtos esperados (**Figura 63** e **Figura 69**). Foram observados picos referentes a ciclohexanona e subprodutos indeterminados. Além disso, não se observou pico referente ao acetaldeído possivelmente por esse ter um ponto de ebulição baixo (próximo a 20,2 °C) e ter seu tempo de retenção na faixa de temperatura do *solvent cut*, faixa essa aplicada para evitar a saturação do detector do CG-MS com o solvente.

Zou e colaboradores [31], faz menção a participação da metaloporfirina como catalisador na reação de condensação aldólica. Nesse trabalho os autores observaram produtos referentes a atividade catalítica da metaloporfirina só a partir de temperatura de reação de 55 °C.

Hora *et al.* [106] reportam atividade catalítica do sólido lamelar **HDL** de Mg^{2+}/Al^{3+} , com proporções molares de 2 a 4 (M^{2+}/M^{3+}), em reação de condensação aldólica entre 2-carboxialdeído e acetona, com rendimentos de 15 a 20% de conversão para os produtos em reações de 2 e 24 h, respectivamente, a 50 °C, para o sólido com proporção molar 2:1 (M^{2+}/M^{3+}). Os autores atribuem a atividade catalítica a possível atuação dos sítios básicos de Brönsted.

A partir dessas informações, foram realizadas novas reações empregando os sólidos catalíticos **HMSFMnP1**, **SBAFMnP1**, **HMSFMnP2**, **SBAFMnP2**, **HDLMP2** e **HNZMP2** bem como reações controle, na ausência do catalisador, de acordo com a

Tabela 9, nas reações de condensação aldólica entre acetaldeído e cicloexanona, na proporção molar de catalisador/cicloexanona/acetaldeído de 1:10000:20000, sem solvente, a 55 °C, agitação magnética, por 8 horas.

Tabela 9: Condições das reações de condensação aldólica entre cicloexanona e acetaldeído, realizadas a 55 °C^a.

Reação	Catalisador
1	REAÇÃO CONTROLE SEM CATALISADOR APENAS SUBSTRATOS
2	REAÇÃO CONTROLE: HMSF /SUBSTRATOS
3	REAÇÃO CONTROLE: SBAF /SUBSTRATOS
4	REAÇÃO CONTROLE: HDL /SUBSTRATOS
5	REAÇÃO CONTROLE: HNZ /SUBSTRATOS
6	CATÁLISE HETEROGÊNEA: HMSFMnP1 /SUBSTRATOS
7	CATÁLISE HETEROGÊNEA: SBAFMnP1 /SUBSTRATOS
8	CATÁLISE HETEROGÊNEA: HMSFMnP2 /SUBSTRATOS
9	CATÁLISE HETEROGÊNEA: SBAFMnP2 /SUBSTRATOS
10	CATÁLISE HETEROGÊNEA: HDLMnP2 /SUBSTRATOS
11	CATÁLISE HETEROGÊNEA: HNZFeP2 /SUBSTRATOS

^aCondições de reação: atmosfera de argônio, agitação magnética e na ausência de luz, 55 °C, sendo 1:10000:20000 (catalisador/cicloexanona/acetaldeído).

Os resultados das reações única de condensação aldólica entre acetaldeído e cicloexanona empregando os sólidos preparados são mostrados em detalhes no **Quadro 1**. Nessas reações só foram observados os produtos de condensação cruzada entre acetaldeído e cicloexanona, a partir da formação do enolato na estrutura da cicloexanona (produto **C1**, **Figura 63**), além do respectivo produto de adição aldólica (produto **A1**, **Figura 69**). Ainda, observou-se os produtos da reação de autocondensação da cicloexanona (produto **C2**, **Figura 63**) e seu respectivo intermediário de adição aldólica (produto **A2**, **Figura 69**).

Os produtos **A3**, **A4** (**Figura 69**), **C3** e **C4** (**Figura 63**) não foram evidenciados em nenhuma reação, sendo então desconsiderados da **Quadro 1**.

Para a reação 1 (**Quadro 1**, **Tabela 9**) realizada somente com cicloexanona e acetaldeído, na ausência de qualquer sólido catalítico, observou-se apenas a

formação do produto aldol **A2**, com resultado de conversão da cicloexanona a esse produto de aproximadamente 0,10 %. Esse resultado é esperado tendo em vista que a reação de condensação aldólica cruzada com o acetaldeído que levaria aos produtos **A1** e **C1** a partir desse substrato atuando como nucleófilo é pouco favorecida frente a reação de autocondensação da cicloexanona, principalmente na ausência de catalisador [40]. Não foram evidenciados os produtos oriundos da atuação do acetaldeído atuando como nucleófilo, que levaria a formação dos produtos **A3** e **C3**, a partir da reação cruzada entre ele e a cicloexanona e produtos de autocondensação **A4** e **C4** desse substrato.

Ainda nas reações controle (entende-se aqui como reações controle as reações na ausência de **MnPs** e **FeP** (reações 2-5, **Tabela 9**), empregando os sólidos suportes **HMSF** e **SBAF** como catalisadores, na ausência de **MnP1** e **2** (reações 2 e 3, **Quadro 1** e **Tabela 9**), observou-se, respectivamente, os valores de conversão de aproximadamente 0,25 e 0,28% do produto de adição aldólica, referente a reação cruzada entre o acetaldeído e cetona (produto **A1**). Além disso, observa-se também a formação do produto aldol **A2** com 0,41% no caso só uso do sólido **HMSF** e 0,54%, para o sólido **SBAF**. Esses maiores valores de porcentagem de conversão se comparado a reação 1 sugerem que os sólidos suportes analisados apresentam atividade catalítica frente a reação de condensação. Pelos produtos formados também é possível inferir que os sólidos estão atuando como catalisadores em um mecanismo ácido/básico de Brønsted, de acordo com as **Figuras 67 e 68**.

Para as reações envolvendo o uso do sólido **HDL** como catalisador, observou-se um incremento significativo na formação dos produtos de adição aldólica, obtendo-se, aproximadamente, 2,54 % de conversão ao produto **A1**, além de 0,45% do produto formado aldol **A2**. Entretanto, semelhantemente aos sólidos **HMSF** e **SBAF**, não foi evidenciado a formação dos produtos **C1** e **C2**, tampouco **A3**, **A4**, **C3** e **C4**, sugerindo que semelhantemente aos sólidos anteriores, esse sólido **HDL** também pode estar atuando como catalisador básico/ácido de Brønsted, sendo seletivo para a formação do enol a partir da cicloexanona.

Quando o sólido **HNZ** foi empregado como catalisador, no entanto, observou-se resultados completamente diferentes dos anteriores (reação 5, **Quadro 1** e **Tabela 9**). Foram obtidos os melhores resultados de conversão aos produtos **A1** e **A2**, sendo observado rendimento de conversão a todos os produtos oriundos do da

formação do enolato a partir da cicloexanona, com conversão de 13,28 % para o produto **A1** e 1,75% para o produto **A2**.

Ao contrário dos demais sólidos, para esse sólido **HNZ**, observou-se também a formação dos produtos de condensação aldólica **C1** e **C2** com, respectivamente, 4,77 e 3,89%. Esses resultados sugerem que a presença de óxido de zinco na composição do **HNZ** possa contribuir com a maior eficiência catalítica frente aos demais sólidos catalíticos na reação de condensação de aldólica da cicloexanona e acetaldeído, como se pode observar na literatura, quando são empregados óxidos e óxidos mistos de diferentes metais em reações dessa natureza [106,168]. Além disso, esses resultados também sugerem que a maior eficiência também pode estar relacionada a maior acessibilidade dos reagentes aos centros metálicos de Zn(II) que assume geometria tetraédrica, conferindo ao sólido catalítico, além da basicidade de Brønsted presente no conjunto de hidroxilas, alguma atuação como ácido de Lewis presente nos íons metálicos, diferente dos demais sólidos, causando um efeito catalítico sinérgico desse sólido nessa reação.

As reações de 6 a 10 (**Tabela 9** e **Quadro 1**) envolvendo os sólidos catalíticos resultantes da imobilização de **MnP** nos suportes sílicas mesoporosas e **HDL**, independente da metaloporfirina imobilizada, resultaram somente nos produtos **A1** e **A2**.

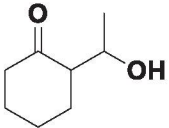
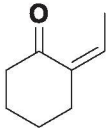
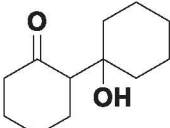
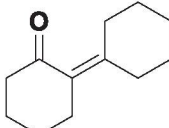
Além disso, os valores de porcentagem de conversões para as reações empregando os sólidos catalíticos de sílica (reações 6-9, **Tabela 9**), em geral, mostraram resultados semelhantes de porcentagem para **A1** e **A2** (reações 6-9, **Quadro 1**). Entretanto, quando eles contêm **MnP** eles apresentam mais **A1** e quando não tem **MnP** apresentam mais **A2**, sugerindo que a presença de **MnP** nos sólidos de sílica possa estar modulando a seletividade.

O mesmo não se observa com o sólido **HDL** (Reação 10, **Quadro 1**), com ou sem **MnP** o produto majoritário sempre é o **A1** sugerindo que o sólido tenha seletividade para esse produto.

Na reação empregando o sólido **HNZFeP2** (reação 11, **Quadro 1**) foi observado a formação dos produtos aldol **A1** e **A2** e de condensação aldólica, **C1** e **C2**, assim como na reação controle (Reação 5, **Quadro 1**). Entretanto, os valores de porcentagem de conversão foram menores para os produtos **A1**, **C1** e **C2**, sendo obtido conversão ligeiramente maior apenas para o produto **A2**.

Semelhantemente ao sólido **HDL**, a presença da **MnP** no sólido suporte **HNZ** parece impedir que esse atue como catalisador na reação (reações 4, 5, 10 e 11, **Quadro 1**). Essa redução significativa nos resultados de conversão quando comparados as reações controles sugere a participação dos sítios básicos de Brönsted, presentes na superfície desses sólidos, como catalisadores na reação de condensação aldólica, uma vez que quando se tem as metaloporfirinas imobilizadas superficialmente nesses sólidos, há um comprometimento significativo do acesso dos substratos a esses sítios básicos, reduzindo assim a conversão nos produtos esperados.

Quadro 1: Resultados obtidos para as reações de condensação aldólica entre acetaldeído e cicloexanona a 55 °C^a.

Reação	Sólido catalítico	A1	Rendimento de conversão (%)	C1	Rendimento de conversão (%)	A2	Rendimento de conversão (%)	C2	Rendimento de conversão (%)
1	-		0		0		0,10 ± 0,06		0
2	HMSF		0,25 ± 0,07		0		0,41 ± 0,31		0
3	SBAF		0,28 ± 0,09		0		0,54 ± 0,26		0
4	HDL		2,54 ± 0,50		0		0,45 ± 0,36		0
5	HNZ		13,28 ± 1,06		4,77 ± 0,17		1,75 ± 0,21		3,89 ± 0,07
6	HMSFMnP1		0,45 ± 0,07		0		0,15 ± 0,22		0
7	SBAFMnP1		0,58 ± 0,09		0		0,56 ± 0,49		0
8	HMSFMnP2		0,86 ± 0,07		0		0,47 ± 0,39		0
9	SBAFMnP2		0,41 ± 0,07		0		0,46 ± 0,25		0
10	HDLMP2		0,93 ± 0,64		0		0,48 ± 0,11		0
11	HNZFeP2		9,27 ± 2,30		2,89 ± 1,59		1,90 ± 0,43		3,45 ± 0,07

^aCondições de reação: relação em quantidade de matéria catalisador/cicloexanona/acetaldeído igual a 1:10000:20000, atmosfera de argônio, agitação magnética e na ausência de luz a 55 °C por 8 horas. Rendimentos calculados em relação a conversão de cicloexanona. Os produtos de adição aldólica foram denominados com a letra A, enquanto os produtos de condensação aldólica foram denominados com a letra C.

4.4.3. Reação sequencial tandem assistida

Sabendo-se que os catalisadores são eficientes para a realização das reações únicas de oxidação (embora majoritariamente ao álcool e não a cetona, como esperado) e de condensação aldólica, foram realizadas tentativas de se efetuar uma reação sequencial (**Figura 70**) empregando os sólidos **HMSFMnP1**, **SBAFMnP1**, **HMSFMnP2**, **SBAFMnP2**, **HDLMP2** e **HNZFeP2**. Ressaltamos que os experimentos são inéditos no grupo e condições experimentais adequadas ainda estão sob investigação.

Realizaram-se as reações com todos os sólidos catalíticos preparados (**Tabela 2**), empregando as condições estudadas para a etapa de oxidação do cicloexano e, na sequência, utilizando-se as condições avaliadas para a segunda etapa, etapa de condensação aldólica.

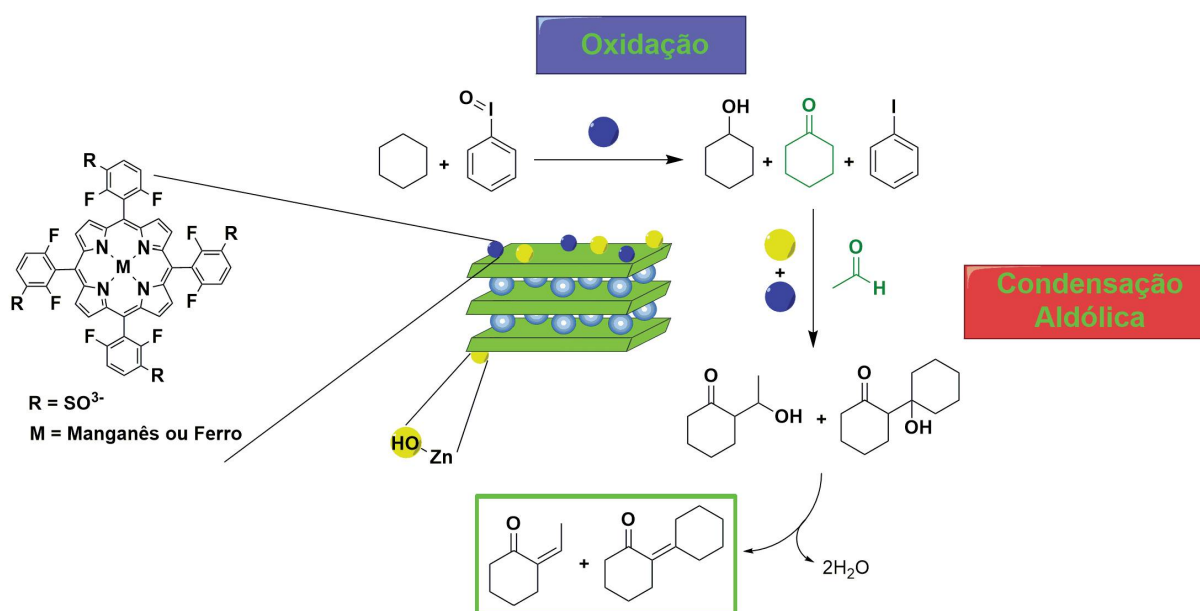


Figura 70: Esquema representativo da reação sequencial envolvendo a reação de oxidação do cicloexano na presença do oxidante PhIO e catalisada pela metaloporfirina, seguido da reação de condensação aldólica da cicloexanona e do acetaldeído, mediada pelos sítios básicos do sólido lamelar e/ou pelo centro metálico da **MP**, levando aos produtos de adição aldólica **A1** e **A2**, sendo desidratados e levando a formação dos produtos finais de condensação aldólica **C1** e **C2**.

Para a primeira etapa da reação sequencial (oxidação de cicloexano por iodosilbenzeno), utilizou-se a proporção em quantidade de matéria de catalisador/oxidante/substrato de 1:50:1000 usando como catalisador os sólidos **HMSFMnP1**, **SBAFMnP1**, **HMSFMnP2**, **SBAFMnP2** e **HDLMP2**. Para o sólido

HNZMnP2, utilizou-se a proporção em quantidade de matéria de 1:20:2000, sendo o frasco de cada reação mantido a 25 °C, sob agitação magnética, ausência de luz, por uma hora. Passado esse tempo, realizou-se adição do inibidor, mantendo-se o frasco de reação sob agitação por mais 10 min. Após isso, adicionou-se a reação o acetaldeído, que na reação sequencial é o reagente desencadeador do processo sequencial Tandem assistido e é também o substrato da segunda etapa (condensação aldólica) esse reagente foi adicionado na proporção molar duas vezes maior que a do substrato cicloexano. A segunda etapa da reação foi realizada em banho termostatizado a 55°C por 8 horas.

Nessas condições, os produtos esperados de condensação aldólica, **Figura 63**, bem como aqueles intermediários, de adição aldólica (**Figura 69**), não foram observados quando analisados por CG-MS.

A não observação de qualquer produto de reação independente do catalisador utilizado pode ser explicado por fatores como, por exemplo, a baixa quantidade de cicloexanona produzida na primeira etapa, visto que como discutido anteriormente (**Figura 62**) todos os catalisadores empregados apresentaram maior rendimento de álcool em relação a cetona. Sendo assim, a quantidade de cetona produzida pode ser insuficiente para que a segunda reação catalítica se processe levando a quantidades de produtos apreciáveis.

Além disso, outro fator importante a ser considerado, que pode estar impossibilitando o desencadeamento da reação sequencial, é a presença de outros reagentes oriundos da primeira etapa que podem vir a atrapalhar o progresso da etapa de condensação aldólica, como é o caso do iodosilbenzeno, iodobenzeno, sulfito de sódio, do solvente diclorometano (uma vez que para as reações únicas de condensação aldólica não se utilizou solvente) levando a diminuição do contato efetivo dos substratos dessa etapa. Devido à presença desses reagentes, pode-se ter alteração do pH, bem como da polaridade do meio, levando a uma possível desativação dos sítios catalíticos nos sólidos baseados em metaloporfirinas. Ainda, pode-se ter interação, por exemplo, do iodobenzeno com as hidroxilas dos sólidos lamelares ou iodosilbenzeno com o centro metálico da metaloporfirina, por exemplo, entre outros fatores.

Sendo assim, a fim de se investigar pelo menos um dos possíveis fatores que é se a concentração de cicloexanona no meio de reação se apresentava em quantidade adequada para a demanda da segunda reação, realizou-se quatro

reações em quantidade de matéria escalonada três vezes para os substratos, utilizando-se os sólidos **SBAFMnP1**, **SBAFMnP2**, **HDLMP2** e **HNZFeP2**, sob as mesmas condições que as reações sequenciais realizadas.

Entretanto, sob essas condições não foram, também, observadas evidências de formação de quaisquer produtos possíveis esperados para a reação de adição e condensação aldólica.

No entanto, para esses casos nos quais as reações foram escalonadas, foram observados picos referentes a produtos indeterminados.

Os resultados das reações feitas nessas condições sugerem que se houve a formação dos produtos de adição e condensação aldólica, suas quantidades estão abaixo do limite de detecção da técnica analítica utilizada na sua quantificação.

Diante do insucesso na observação de produtos de reação de condensação mesmo em condições onde se espera que haja mais formação de cicloexanona, pode-se também inferir que outros fatores podem estar interferindo na segunda reação catalítica com exposto acima, a presença de outros reagentes utilizados na primeira etapa da reação sequencial.

Diante do sucesso do uso dos sólidos preparados como catalisadores nas etapas únicas de oxidação do cicloexano e de condensação aldólica da cicloexanona e acetaldeído, faz necessário investigar melhores condições para a realização da reação sequencial Tandem assistida, envolvida nesse trabalho, como, por exemplo, A) a realização da reação sequencial na ausência de qualquer solvente, B) otimização da reação de condensação realizando-a na presença também dos reagentes da reação de oxidação, C) realização das reações de oxidação com a presença do acetaldeído, além de D) estudar novos sólidos catalíticos baseados em metaloporfirina que possam desempenhar seletividade para o produto cicloexanona em lugar do cicloexanol.

5. CONCLUSÕES

Nesse trabalho se investigou a aplicação de sólidos baseados em metaloporfirinas imobilizadas em diferentes sólidos suportes como catalisadores na reação sequencial Tandem assistida, compreendendo duas etapas: oxidação do cicloexano e a condensação aldólica da cicloexanona com o acetaldeído. Para a preparação dos catalisadores, as metaloporfirinas foram imobilizadas em sólidos lamelares (hidróxido duplo lamelar (**HDL**) e hidroxissal lamelar (**HSL**)), bem como em sílicas mesoporosas a sílica **SBA-15** e a **HMS** funcionalizadas com grupamento 3-APTS.

Foram utilizados nesse trabalho dois ligantes porfirina: a porfirina neutra base-livre [$H_2(TDFPP)$] (**P1**) e a porfirina base-livre sulfonada tetra-aniônica [$H_2(TDFSPP)$] (**P2**).

A porfirina neutra **P1** foi preparada e as análises de RMN, FTIR e UVVIS realizadas mostraram o sucesso na sua obtenção. Realizou-se a sulfonação da porfirina **P1** com ácido sulfúrico para a preparação da espécie base-livre sulfonada tetra-aniônica [$H_2(TDFSPP)$] (**P2**) e as técnicas espectrofotométricas RMN e FTIR mostraram indícios característicos da presença do grupamento SO_3^- , sugerindo o sucesso da sulfonação.

Os ligantes das porfirinas base-livre **P1** e **P2** foram metalados com íons de manganês(III), resultando nos complexos metaloporfirínicos [$Mn(TDFPP)$] (**MnP1**) e [$Mn(TDFSPP)$] (**MnP2**) que foram caracterizados pelas técnicas de UVVIS e FTIR.

Os sólidos **HDL** Zn/Al (2:1)- CO_3 , **SBA-15** e **HMS** foram sintetizados e devidamente caracterizados por técnicas de DRX, UVVIS de amostra sólida, FTIR, MEV, MET e análises texturais. Sintetizou-se também o sólido **HNZ** sendo esse caracterizado por DRX e UVVIS de sólido. Devido ao pouco tempo restante para conclusão deste trabalho, não se pôde caracterizar esse último sólido pelas demais técnicas.

Para possibilitar a imobilização dos complexos **MnP1** e **MnP2** nas sílicas **SBA-15** e **HMS**, esses sólidos foram funcionalizados com o grupamento funcionalizante 3-APTS. O sucesso desse procedimento foi indicado por técnicas de FTIR e análise química elementar de CHN.

As metaloporfirinas **MnP1** e **MnP2** foram imobilizadas nas sílicas mesoporosas funcionalizadas (sólidos **SBAF** e **HMSF**), ao passo que a **MnP2** foi imobilizada no **HDL**, resultando nos respectivos sólidos catalíticos denominados de

HMSFMnP1, **HMSFMnP2**, **SBAFMnP1**, **SBAFMnP2** e **HDLMnP2**, sendo o processo de imobilização confirmado pela técnica de UVVIS. Além disso, imobilizou-se a metaloporfirina **FeP2** no sólido suporte **HNZ**, resultando no sólido catalítico **HNZFeP2**.

Os sólidos foram investigados como catalisadores nas reações únicas de oxidação do cicloexano e condensação aldólica da cicloexanona e acetaldeído e, de forma inédita no grupo de pesquisa, investigou-se a aplicação de sólidos catalíticos baseados em metaloporfirinas na reação sequencial compreendendo a oxidação do cicloexano seguido da condensação aldólica da cicloexanona e acetaldeído.

Nas reações únicas de oxidação do cicloexano, observou-se tanto na catálise de fase homogênea quanto heterogênea, para todos os sólidos catalíticos e metaloporfirinas, a seletividade para o produto cicloexanol foi muito elevada. No entanto tal resultado embora esperado, visto ser o comportamento catalítico habitual de sistemas metaloporfirínicos, não era desejado, visto que se necessitava de quantidade apreciável de produto cetona (cicloexanona) visto ser esse fundamental quando se idealiza a reação sequencial proposta nesse trabalho.

Ainda com relação a reação de oxidação, quando o sólido **HNZFeP2** foi empregado na tentativa de direcionar a seletividade da reação para a cetona, visto se ter resultados que mostravam isso, também foi observada seletividade para álcool, ao contrário do reportado para esse sólido, indicando que pequenas alterações no preparo do sólido, bem como nas condições de reação interferem na seletividade do sólido catalítico.

Com exceção do sólido **HMSFnP1**, todos os sólidos catalíticos levaram a maiores rendimentos dos produtos álcool e cetona, quando comparado as reações em fase homogênea das respectivas **MP**, sugerindo que os sólidos suportes propiciam às **MP** independência da sua solubilidade no meio de reação (que muitas vezes causa diminuição dos rendimentos catalíticos em meio homogêneo) bem como proteção adicional ao complexo metaloporfirínico contra reações que degradam o anel porfirínico.

Na reação única de condensação aldólica da cicloexanona e acetaldeído, observou-se que os sólidos, em reações controle, exibiram atividade catalítica na conversão dos produtos de adição aldólica. Entretanto, os sólidos lamelares **HDL** e **HNZ** levaram a melhores resultados frente as sílicas mesoporosas, sugerindo que esses sólidos lamelares tenham sítios básicos de Brönsted mais disponíveis que os

sítios catalíticos presentes nas sílicas. Porém, os melhores resultados catalíticos foram observados quando foi utilizado o sólido **HNZ**. Além dos sítios básicos de Brønsted atribuídos às hidroxilas, como o íon Zn(II) , nesse sólido, assume diferentes sítios de coordenação, octaédrica e tetraédrica, pode-se ter também, somado a basicidade intrínseca do sólido, a presença de sítios com acidez de Lewis, favorecendo a reação de condensação que também se processa por mecanismo utilizando esse tipo de sítio. Nessa situação observou-se seletividade para o produto **A1** frente ao produto **A2**, sugerindo que a metaloporfirina favoreça a atuação de um mecanismo específico. Entretanto, quando os sólidos lamelares com as espécies metaloporfirínicas foram usados, notou-se redução no rendimento frente às reações controle. Sugerindo que a metaloporfirina prejudique o acesso dos substratos aos sítios catalíticos desses sólidos lamelares.

Com base no estudado para as reações únicas de oxidação do cicloexano e condensação aldólica do acetaldeído e cicloexanona, foram propostas condições, preliminares, para a realização da reação sequencial Tandem assistida envolvendo a oxidação do cicloexano seguida da condensação aldólica do acetaldeído e cicloexanona. Nas condições empregadas, utilizando os sólidos catalíticos, não foi possível observar a formação de produtos de adição ou condensação aldólica.

Realizou-se o escalonamento da reação para verificar se a quantidade de cicloexanona gerada na primeira etapa era incompatível com a segunda etapa, devido a seletividade para cicloexanol observada na oxidação do cicloexano. Ainda assim, não foram observados os produtos e tal fato pode estar atrelado a presença de diferentes reagentes, solventes, entre outros, que podem alterar propriedades do meio de reação, prejudicando o decorrer da segunda etapa de reação.

Frente aos resultados obtidos e o sucesso da aplicação dos sólidos baseados em metaloporfirinas como catalisadores em reações oxidação e de condensação aldólica, este trabalho direcionará futuros estudos no grupo para realização de reações sequenciais sob condições experimentais mais adequadas.

6. REFERÊNCIAS

- [1] G. Rothenberg, *Catalysis: concepts and green applications*, Wiley, 1st ed., 2008, p. 1-292.
- [2] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green chemistry: theory and practice*, Oxford University Press, 1st ed., 1998, p. 1-135.
- [3] R.A. Sheldon, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 68 (1997) 381.
- [4] R.A. Sheldon, I.W.C.E. Arends, U. Hanefeld, *Green chemistry and catalysis*, Wiley-VCH, Primeira edição, 2007, p. 1-448.
- [5] D.L. Nelson, M.M. Cox, *Lehninger Principles of Biochemistry*, Freeman and Company, 4th ed., 2005, p. 1-1216.
- [6] D. Mansuy, *Comp. Biochem. Physiol. C* 121 (1998) 5.
- [7] T. Omura, R. Sato, *J. Biol. Chem.* 239 (1964) 2370.
- [8] W. Kaim, B. Schwederski, A. Klein, *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*, Wiley, 2nd ed., 2013, 426.
- [9] D. Dolphin, T.G. Traylor, L.Y. Xie, *Acc. Chem. Res.* 30 (1997) 251.
- [10] D. Mansuy, *C.R. Chim.* 10 (2007) 392.
- [11] B. Meunier, *Chem. Rev.* 92 (1992) 1411.
- [12] R. Ricoux, Q. Raffy, J.P. Mahy, *C.R. Chimie* 10 (2007) 684.
- [13] B. Meunier, S. P. Visser, S. Shaik, *Chem. Rev.* 104 (2004) 3947.
- [14] J. P. Collman, P.D. Hampton, J.I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 2977.
- [15] J.T. Groves, T.E. Nemo, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6243.
- [16] H. Fisher, *Nobel Lectures, Chemistry* (1930) 165.
- [17] J.E. Falk, *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam (1964)
- [18] D. Dolphin, *The Porphyrins*, Academic, New York, (1978)
- [19] G.M. Ucoski, K.A.D.F. Castro, K.J. Ciuffi, G.P. Ricci, J.A. Marques, F.S. Nunes, S. Nakagaki, *Appl. Catal. A Gen.* 404 (2011) 120.
- [20] S. Nadeem, A. Mumtaz, M.I.A. Mutalib, M.S. Shaharun, B. Abdullah, *J. Mol. Liq.* 272 (2018) 656.
- [21] P. Zardi, D. Intrieri, A. Caselli, E. Gallo, *J. Organometallic Chem.* 716 (2012) 269.
- [22] E. Gallo, M. G. Buonomenna, L. Viganò, F. Ragaini, A. Caselli, S. Fantauzzi, S. Cenini, E. Drioli *J. Mol. Catal. A: Chem.* 282 (2008) 85.
- [23] Y. Han, Y. Wu, W. Lai, R. Cao, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 5604.
- [24] H.H. Kung, M. C. Kung, *Catal. Lett.* 144 (2014) 1643.

- [25] D. Mansuy, *Pure Appl. Chem.* 62 (1990) 741.
- [26] G.M. Ucoski, G.S. Machado, G. DeFreitas-Silva, F.S. Nunes, F. Wypych, S. Nakagaki, *J. Mol. Catal. A Chem.* 408 (2015) 123.
- [27] J.T. Groves, T.E. Nemo, R.S. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (4) (1979) 1032.
- [28] D. Dolphin, T. Wijesekera, *Synthetic aspects of porphyrins and metalloporphyrins chemistry, metalloporphyrins in catalytic oxidations*, Marcel Dekker Inc. 1st ed., 1994, 193-239.
- [29] P.S. Traylor, D. Dolphin, T.G. Traylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1984) 279.
- [30] J.R. Lindsay-Smith, Y. Iamamoto, F. S. Vinhado, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 252 (2006) 23.
- [31] C. Zou, T. Zhang, M.H. Xie, G.Q. Kong, X.L. Yang, A. Ma, C.D. Wu, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 3620.
- [32] H.J. Mackintosh, P.M. Budd, N.B. McKeown, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 573.
- [33] A.R. Oveisi, K. Zhang, A. Khorramadbadizad, O.K. Farha, J.T. Hupp, *Sci. Rep.* 5 (2015) 10621.
- [34] C.A. Quintana, R.A. Assink, J.A. Shelnut, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 3221.
- [35] T.G. Traylor, K.W. Hill, W.P. Fann, S. Tsuchija, B.E. Dunlap, *Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 1308.
- [36] S. Nakagaki, A.R. Ramos, F.L. Benedito, P.G. Peralta-Zamora, A.J.G. Zarbin, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 185 (2002) 203.
- [37] S. Nakagaki, C.R. Xavier, A.S. Mangrich, A.J. Wosniak, *J. Inorg. Biochem.* 67 (1997) 98.
- [38] K.A.D.F. Castro, M. Halma, G.S. Machado, G.P. Ricci, G.M. Ucoski, K.J. Ciuffi, S. Nakagaki, *J. Braz. Chem. Soc.* 21 (2010) 1329.
- [39] G.S. Machado, K.A.D.F. Castro, F. Wypych, S. Nakagaki, *J. Mol. Catal. A Chem.* 283 (2008) 99.
- [40] S. Nakagaki, G. Ferreira, G. Ucoski, K.A.D.F. Castro, *Molecules* 18 (2013) 7279.
- [41] S. Nakagaki, K.M. Mantovani, G.S. Machado, K.A.D.F. Castro, F. Wypych, *Molecules* 21 (2016) 291.
- [42] D.L. Anderson, R.G. Bowman, F. Basolo, R.L. Burwell Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5125.
- [43] M.A. Schiavon, Y. Iamamoto, O.R. Nascimento, M.D. Assis, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 174 (2001) 213.

- [44] P. Battioni, R. Iwanejko, D. Mansuy, T. Mlodnicka, J. Polowicz, F. Sanchez. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 109 (1996) 91.
- [45] S. Nakagaki, C.R. Xavier, A.J. Wosniak, A.S. Mangrich, F. Wypych, M.P. Cantão, I. Denicoló, L.T. Kubota, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 168 (2000) 261.
- [46] J.P. Collman, M.S. Ennis, D.A. Offord, L.L. Chang, J.H. Griffin. *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1751.
- [47] G.G.C. Arizaga, K.G. Satyanarayana, F. Wypych, *Solid State Ion.* 178 (2007) 1143.
- [48] M. Halma, K.A.D.F. Castro, C. Taviot-Gueho, V. Prévot, C. Forano, F. Wypych, S. Nakagaki, *J. Catal.* 257 (2008) 233.
- [49] F. Wypych, A. Bail, M. Halma, S. Nakagaki, *J. Catal.* 234 (2005) 431.
- [50] G.S. Machado, G.G.C. Arízaga, F. Wypych, S. Nakagaki, *J. Catal.* 274 (2010) 130.
- [51] V.H.A. Pinto, J.S. Rebouças, G.M. Ucoski, E.H. Faria, B.F. Ferreira, R.A.S.S. Gil, S. Nakagaki, *Appl. Catal. A Gen.* 526 (2016) 9.
- [52] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Science* 267 (1995) 865.
- [53] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, *Science* 279 (1998) 548.
- [54] G.M. Ucoski, V.H.A. Pinto, G. DeFreitas-Silva, J.S. Rebouças, I. Mazzaro, F.S. Nunes, S. Nakagaki, *ChemistrySelect* 2 (2017) 3703.
- [55] G.G.C. Arizaga, A.S. Mangrich, J.E.C. Gardolinski, F. Wypych, *J. Colloid Interface Sci.* 320 (2008) 168.
- [56] E.L. Crepaldi, P.C. Pavan, J.B. Valim, *J. Braz. Chem. Soc.* 11 (2000).
- [57] W.T. Reichle, *Solid State Ionics*, 22 (1986) 135.
- [58] W. Stählin, H.R. Oswald, *Acta Crystallogr. B*, 26 (1970) 860.
- [59] E.M. Serwicka, J. Poltowicz, K. Bahranowski, Z. Olejniczak, W. Jones *Appl. Catal., A* 275 (2004) 9.
- [60] G.M. Ucoski, V.H.A. Pinto, G. DeFreitas-Silva, J.S. Rebouças, R.M. Silva, I. Mazzaro, F.S. Nunes, S. Nakagaki, *Microporous Mesoporous Mater.* 265 (2018) 84.
- [61] A.D. McNaught, A. Wilkinson, *Compendium of Chemical Terminology – IUPAC recommendations*, Wiley, 2nd ed., 1997, p. 1-464.
- [62] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.

- [63] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, *Nature* 359 (1992) 710.
- [64] N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 789.
- [65] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 3216.
- [66] K. Kanamori, K. Nakanishi, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 754.
- [67] U. Ciesla, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* 27 (1999) 131.
- [68] E. Angeletti, C. Canepa, G. Martinetti, P. Venturello, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1989) 105.
- [69] F. Ciesielczyk, M. Przybysz, J. Zdarta, A. Piasecki, D. Paukszta, T. Jesionowski *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 71 (2014) 501.
- [70] L.L. Hench, J.K. West, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33.
- [71] S. Kumar, M.M. Malik, R. Purohit, *Mater. Today Proc.* 4 (2017) 350.
- [72] D.P. Debecker, P. H. Mutin, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 3624.
- [73] A.M. Buckley, M. Greenblatt, *J. Chem. Ed.* 71 (1994) 599.
- [74] N. Pal, A. Bhaumik, *Adv. Colloid Interface Sci.* 189 (2013) 21.
- [75] K. Berijani, H; Hosseini-Monfared, *Inorg. Chim. Acta* 471 (2018) 113.
- [76] A. Corma, *Top. Catal.* 4 (1997) 249.
- [77] Q. Sun, E.G. Vrieling, R.A. van Santen, N.A.J. Sommerdijk, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 8 (2004) 111.
- [78] M. Vallet-Regí, M. Colilla, B. González, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 596.
- [79] C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall, L. Nicole, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 696.
- [80] K. Cristina, D. Souza, N. Della, S. Mohallem, *Quim. Nova* 34 (2011) 1692.
- [81] J.M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R.G. Bell, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 191.
- [82] X. Jia, M. Herrera-Alonso, T.J. McCarthy, *Polymer (Guildf).* 47 (2006) 4916.
- [83] P. Wu, Y. Cao, Y. Wang, W. Xing, Z. Zhong, P. Bai, Z. Yan, *Appl. Surf. Sci.* 457 (2018) 580.
- [84] M.A. Martinez-Lorente, P. Battioni, W. Klemm, J.F. Bartoli, D. Mansuy, *J. Mol. Catal. A Chem.* 113 (1996) 343.
- [85] I.T. Caga, I.D. Carnell, J.M. Winterbottom, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 76 (2001) 179.
- [86] T. Ema, Y. Miyazaki, J. Shimonishi, C. Maeda, J.-Y. Hasegawa, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 15270.
- [87] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, 2nd ed., 2001, 1264.

- [88] C. Gennari, M. Carcano, M. Donghi, N. Mongelli, E. Vanotti, A. Vulpetti, *J. ORg. Chem.* 62 (1997) 4746.
- [89] J.M. Travins, M.G. Bursavich, D.F. Veber, D.H. Rich, *Org. Lett.*, 3 (2001) 2725.
- [90] R.B. Woodward, E. Logusch, K.P. Nambiar, K. Sakan, D.E. Ward, B.W. Au-Yeung, P. Balaram, L. J. Browne, P.J. Card, C.H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 3210.
- [91] S. Kuwahara, S. Imada, *Tetrahedron Lett.* 46 (2005) 547.
- [92] R.A. Davis, P.S. Baron, J.E. Neve, C. Cullinane, *Tetrahedron Lett.* 50 (2009) 880.
- [93] A. Fidalgo-Marijuan, E. Amayuelas, G. Barandika, E.S. Larrea, B. Bazán, M.K. Urtiaga, M. Iglesias, M.I. Arriortua, *IUCrJ.* 5 (2018) 559.
- [94] J.M. Fraile, N. García, C.I. Herrerías, M. Martín, J.A. Mayoral, *ACS Catal.* 2 (2012) 56.
- [95] D.E. Fogg, E.N. Dos Santos, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 2365.
- [96] E.H. Santos, C. Carvalho, C.M. Terzi, S. Nakagaki, *Molecules* 23 (2018) 2796.
- [97] Y. Huang, M. Zhao, S. Han, Z. Lai, J. Yang, C. Tan, Q. Ma, Q. Lu, J. Chen, X. Zhang, B. Li, B. Chen, Y. Zong, H. Zhang, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1700102.
- [98] M.H. Beyzavi, N.A. Vermeulen, K. Zhang, M. So, C.-W. Kung, J.T. Hupp, O.K. Farha, *ChemPlusChem*, 81 (2016) 708.
- [99] F.L. Benedito, S. Nakagaki, A.A. Saczk, P.G. Peralta-Zamora, C.M.M. Costa, *Appl. Catal. A Gen.* 250 (2003) 1.
- [100] J. Liu, J. Song, H. Xiao, L. Zhang, Y. Qin, D. Liu, W. Hou, N. Du, *Powder Technol.* 253 (2014) 41.
- [101] J.S. Lindsey, R.W. Wagner, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 828.
- [102] H. Turk, W.T. Ford, *J. Org. Chem.* 56 (1991) 1253.
- [103] P. Rothermund, A. Menotti, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 1808.
- [104] H. Saltzman, J. Sharefkin, *Org. Synth.* 43 (1963) 60.
- [105] G.H. Jeffrey, J. Bassett, J. Mendham, R.C. Denney, *Vogel's textbook of Quantitative chemical analysis*, 5th ed., Longman Scientific & Technical, New York, 1999.
- [106] L. Hora, V. Kelbichová, O. Kikhtyanin, O. Bortnovskiy, D. Kubička, *Catal. Today* 223 (2014) 138.
- [107] S. Kim, J. Fahel, P. Durand, E. André, C. Carteret, *Eur. J. Inorg. Chem.* 3 (2017) 669.

- [108] J.P.B. A. De Roy, C., Forano, K. El Malki, *Synth. Microporous Mater.*, Springer, 1st ed., 1992, p. 108-169.
- [109] E.L. Crepaldi, J.B. Valim, *Quim. Nova* 21 (1998) 300.
- [110] W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta.* 21 (1938) 766.
- [111] W. Stählin, H.R. Oswald, *Solid State Chem.* 3 (1970) 860.
- [112] P. Li, Z.P. Xu, M.A. Hampton, D.T. Vu, L. Huang, V. Rudolph, A.V. Nguyen, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 10325.
- [113] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.
- [114] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1052.
- [115] F.J.V.E. Oliveira, M.A. Melo, C. Airoidi, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 1045.
- [116] Q. Zhu, S. Maeno, R. Nishimoto, T. Miyamoto, M. Fukushima, *J. Mol. Catal. A Chem.* 385 (2014) 31.
- [117] Sujandi, E.A. Prasetyanto, S.-C. Lee, S.-E. Park, *Microporous Mesoporous Mater.* 118 (2009) 134.
- [118] M.A. Ecomier, A.F. Lee, K. Wilson, *Microporous Mesoporous Mater.* 80 (2005) 301.
- [119] F.R. D. Fernandes, A.G. D. Santos, L. Di Souza, A.P. B. dos Santos, *Rev. Virtual Quim.* 8 (2016) 1855.
- [120] K. Scaramuzzi, D.C.A. Oliveira, L.V. Carvalho, D.V. Tambourgi, E.C.N. Tenório, M. Rizzi, J. Mussalem, M.C.A. Fantini, V.F. Botosso, O.A. Sant'Anna, *Einstein* 9 (2011) 436.
- [121] Y. Jiang, Q. Gao, H. Yu, Y. Chen, F. Deng, *Microporous Mesoporous Mater.* 103 (2007) 316.
- [122] J.C. Villegas, O.H. Giraldo, K. Laubernds, S.L. Suib, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 5621.
- [123] J.T. Klopogge, R.L. Frost, *J. Solid State Chem.* 146 (1999) 506.
- [124] J.T. Klopogge, L. Hickey, R.L. Frost, *J. Raman Spectrosc.* 35 (2004) 967.
- [125] V.R.L. Constantino, T. J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 883.
- [126] N. Mittal, A. Samanta, P. Sarkar, R. Gupta, *Energy. Sci. Eng.* 3 (2015) 207.
- [127] B.J.G. De Aragão, Y. Messaddeq, *J. Braz. Chem. Soc.* 19 (2008) 1582.
- [128] Y. Sánchez-Vicente, L.A. Stevens, C. Pando, M.J. Torralvo, C.E. Snape, T.C. Drage, A. Cabañas, *Chem. Eng. J.* 264 (2015) 886.

- [129] S. Nakagaki, K.A.D.F. Castro, G.S. Machado, M. Halma, S.M. Drechsel, F. Wypych, *J. Braz. Chem. Soc.* 17 (2006) 1672.
- [130] Y. Yang, J.W. Chang, R.M. Rioux, *J. Catal.* 365 (2018) 43.
- [131] M. Mureşeanu, V. Pârvulescu, R. Ene, N. Cioateră, T.D. Pasatoiu, M. Andruh, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 6795.
- [132] S.A. Kozlova, S.D. Kirik, *Microporous Mesoporous Mater.* 133 (2010) 124.
- [133] L. Wang, R.T. Yang, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 21264.
- [134] M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* 6 (1961) 138.
- [135] L.P. Cook, G. Brewer, W. Wong-Ng, *Crystals* 7 (2017) 223.
- [136] T.P. Wijesekera, D. Dolphin, *Synthetic Aspects of Porphyrin and Metalloporphyrin Chemistry*, Marcel Dekker Inc., 1st ed., 1994, 400.
- [137] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: part A and B*, Wiley, 6th ed., 2009, 424.
- [138] L.J. Boucher, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 6640.
- [139] L.J. Boucher, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2725.
- [140] A.D. Adler, F.R. Longo, F. Kampas, J. Kim, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 (1970) 2443.
- [141] P. Battioni, J. Lallier, L. Barloy, D. Mansuy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 16 (1989) 1149.
- [142] M.H. Alkordi, Y. Liu, R.W. Larsen, J.F. Eubank, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 12639.
- [143] L.D. Dias, R.M.B. Carrilho, C.A. Henriques, M.F.C. Alvete, A.M. Masdeu-Bultó, C. Claver, L.M. Rossi, M.M. Pereira, *ChemCatChem* 10 (2018) 2792.
- [144] S. Nakagaki, G.K.B. Ferreira, A.L. Marçal, K.J. Ciuffi, *Curr. Org. Synth.* 11 (2014) 67.
- [145] K.M. Mantovani, J.F. Stival, F. Wypych, L. Bach, P.G. Zamora, M.L. Rocco, S. Nakagaki, *J. Catal.* 352 (2017) 442.
- [146] M. Halma, K.A.D. F. Castro, V. Prévot, C. Forano, F. Wypych, S. Nakagaki, *J. Mol. Catal. A Chem.* 310 (2009) 42.
- [147] H. Kameyama, H. Suzuki, A. Amano, *Chem. Lett.* 17 (1988) 1117.
- [148] H. Duval, V. Bulach, J. Fischer, M.W. Renner, J. Fajer, R. Weiss, *JBIC* 2 (1997) 662.
- [149] G.S. Machado, G. Maria, O. José, D. Lima, *Appl. Catal. A Gen.* 461 (2013) 124.
- [150] K.A.D.F. Castro, A. Bail, P.B. Groszewicz, G.S. MacHado, W.H. Schreiner, F.

- Wypych, S. Nakagaki, *Appl. Catal. A Gen.* 386 (2010) 51.
- [151] C.C. Guo, M.F. Chu, Q. Liu, Y. Liu, D.C. Guo, X.Q. Liu, *Appl. Catal. A Gen.* 246 (2003) 303.
- [152] Y. Iamamoto, M.D. Assis, K.J. Ciuffi, H.C. Sacco, L. Iwamoto, A.J.B. Melo, O.R. Nascimento, C.M.C. Prado, *J. Mol. Catal. A Chem.* 109 (1996) 189.
- [153] D. Tichit, D. Lutic, B. Coq, R. Durand, R. Teissier, *J. Catal.* 219 (2003) 167.
- [154] F.S. Vinhado, P.R. Martins, A.P. Masson, D.G. Abreu, E.A. Vidoto, O.R. Nascimento, Y. Iamamoto, *J. Mol. Catal. A Chem.* 188 (2002) 141.
- [155] Y. Iamamoto, M.D. Assis, K.J. Ciuffi, C.M.C. Prado, B.Z. Prellwitz, M. Moraes, O.R. Nascimento, H.C. Sacco, *J. Mol. Catal. A Chem.* 116 (1997) 365.
- [156] G.S. Machado, F. Wypych, S. Nakagaki, *Appl. Catal. A Gen.* 413–414 (2012) 94.
- [157] M. Costas, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 2912.
- [158] J.T. Groves, *J. Inorg. Biochem.* 100 (2006) 434.
- [159] J.T. Groves, R.C. Haushalter, M. Nakamura, T.E. Nemo, B.J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2884.
- [160] J. Poltowicz, J. Poltowicz, E. Serwicka, E. Serwicka, E. Bastardo-Gonzalez, W. Jones, W. Jones, R. Mokaya, R. Mokaya, *Appl. Catal. A Gen.* 218 (2001) 211.
- [161] S.-I. Murahashi, T. Naota, N. Komiya, *Tetrahedron Lett.* 44 (1995) 8059.
- [162] G.R. Friedermann, M. Halma, K.A.D.F. Castro, F.L. Benedito, F.G. Doro, S.M. Drechsel, A.S. Mangrich, M.D. Assis, S. Nakagaki, *Appl. Catal., A* 308 (2006) 172.
- [163] A. Meister, *Advances In Enzymology and Related Areas Of Molecular Biology*, Wiley, 1st ed., 2009, 241.
- [164] H.J.M. Gijzen, L. Qiao, W. Fitz, C.-H. Wong, *Chem. Rev.* 96 (1996) 443.
- [165] Y. Kuroda, Y. Suzuki, H. Ogoshi, *Tetrahedron Lett.* 35 (1994) 749.
- [166] R. Zăvoianu, R. Bîrjega, O.D. Pavel, A. Cruceanu, M. Alifanti, *Appl. Catal. A Gen.* 286 (2005) 211.
- [167] M. Díaz, A.S. Cruz, J. Flores, A. Guzmán, E. Lima, *Catal. Letters.* 148 (2018) 2373.
- [168] Z. Tišler, E. Vrbková, J. Kocík, D. Kadlec, E. Vyskočilová, L. Červený, *Catal. Lett.* 148 (2018) 2042.

7. ANEXOS

7.1. Anexo 1 - Disciplinas cursadas no período ao qual se refere este documento:

- CQU-7025 nanoquímica e nanomateriais – C
- CQU-7024 prática de docência em química - A
- CQU-7044 seminários M2 - A
- CQU-7046 tópicos especiais em química I - introdução à química supramolecular - A
- CQU-7049 tópicos especiais em química IV - molecular electronics - A
- CQU-7008 espectroscopia vibracional e eletrônica - B
- CQU-7032 química inorgânica avançada - A
- CQU-7043 seminários M1- A
- CQU-7046 tópicos especiais em química i – materiais lamelares – síntese, caracterização e aplicações – A

7.2. Anexo 2 – Produção científica e participação em eventos:

Participação em congressos:

- Participação e apresentação de pôster na conferência internacional *International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines* - ICPP. Munique - Alemanha, 1 a 6 de julho de 2018.
- Participação com apresentação de pôster e apresentação oral na reunião internacional do *Brazilian Meeting In Inorganic Chemistry* – BMIC. Fortaleza – Brasil, 24 a 28 de setembro de 2018.

Artigo científico publicado:

- E.H. Santos, C. Carvalho, C.M. Terzi, S. Nakagaki, Recent Advances in catalyzed sequential reactions and the potential use of tetrapyrrolic macrocycles as catalysts, *Molecules*, 23 (2018) 2796.